

Topics in Applied Physics.

Founded by Helmut K. V. Lotsch

Volume 8

**Light
Scattering
in Solids**

Edited by M. Cardona

With Contributions by
M. H. Brodsky, E. Burstein, M. Cardona,
L. M. Falicov, M. V. Klein, R. M. Martin,
A. Pinczuk, A. S. Pine, Y.-R. Shen

Springer-Verlag
Berlin — Heidelberg — New York 1975

Рассеяние света в твердых телах

Под редакцией М. Кардоны

Перевод с английского
Б. Х. Байрамова и
З. М. Хашхожева

Под редакцией
Б. П. Захарчени

Коллективная монография, отдельные главы которой написаны видными зарубежными учеными, выходит в серии «Проблемы прикладной физики». Посвящена бурно развивающейся области квантовой оптики — лазерной спектроскопии комбинационного рассеяния света и в особенности физике процессов неупругого рассеяния света в полупроводниках.*

Книга будет полезна как теоретикам, так и экспериментаторам, работающим в этой области, а также физикам и инженерам, занимающимся прикладными задачами квантовой электроники и разработкой новых приборов.

Редакция литературы по физике

1704050000

Р $\frac{20405-055}{041(01)-78}$ 55-78

© by Springer-Verlag Berlin — Heidelberg 1975
All rights reserved
Authorized translation from English language edition published by Springer-Verlag Berlin — Heidelberg — New York

© Перевод на русский язык, «Мир», 1979

Предисловие редактора перевода

Предлагаемая вниманию читателей книга посвящена в основном исследованию рассеяния света в полупроводниках. Использование лазеров в качестве источников возбуждения открыло широкие возможности для изучения рассеяния света в полупроводниковых кристаллах. Это обстоятельство подчеркнуто в предисловии и введении к книге, которые написаны М. Кардоной, редактором зарубежного издания, известным специалистом в области исследования оптических явлений в полупроводниках.

Очень хорошей иллюстрацией прогресса, достигнутого в этой области оптической спектроскопии при использовании лазерной техники, является история исследования комбинационного рассеяния в кристаллах закиси меди. Помнится, как Е. Ф. Гросс, изучая в 50-х годах новые оптические явления в закиси меди, связанные с экситонами, мечтал об исследовании комбинационного рассеяния в этом кристалле. Однако попытки его сотрудников использовать для возбуждения рассеяния различные линии обычных газоразрядных источников света не привели тогда к успеху. Теперь кристалл Cu_2O — один из наиболее интересных объектов в спектроскопии комбинационного рассеяния света. Наличие валентной и ближайшей зоны проводимости одинаковой четности, хорошо развитая экситонная структура с основным состоянием в виде узкой квадрупольной линии, наконец, область спектра, очень удобная для того, чтобы использовать в качестве источника возбуждения перестраиваемый лазер на красителе, позволили обнаружить новые интереснейшие явления неупругого рассеяния света и проверить фундаментальные положения теории резонансного рассеяния света в полупроводниках. Кстати, исследованиям по рассеянию света в Cu_2O в книге уделяется значительное место.

Хотя основным объектом исследования в книге являются полупроводники, существенная часть материала касается весьма

общих вопросов неупругого рассеяния света в твердых телах. Легко убедиться, что гл. 2 и 7 выходят за рамки только полупроводниковой тематики. То же самое можно сказать и о гл. 3, хотя в ней и обсуждаются результаты, полученные для полупроводниковых кристаллов. В остальных трех главах преобладает «полупроводниковая специфика», но имеется много сведений, важных с точки зрения проблемы взаимодействия света с твердым телом вообще.

Разумеется, книга не охватывает всего многообразия явлений, наблюдаемых при рассеянии света в твердом теле. Это относится также и к более узкому ее предмету — полупроводникам. Так, например, в ней отсутствует обсуждение рассеяния света электронно-дырочными каплями, не затронут вопрос об исследовании поверхностных возбуждений с помощью рассеяния света и некоторые другие вопросы. Тем не менее книга представляет большой интерес для специалистов, занимающихся оптическими явлениями в твердых телах как в чисто физическом, так и прикладном аспектах.

Промежуток между изданиями оригинала и его русского перевода составляет три года. Однако за эти три года не появилось принципиально новых результатов, которые могли бы привести к возникновению нового направления в изучении неупругого рассеяния света в полупроводниках. Из исследований, выполненных в последнее время, можно отметить использование С. Гешвиндом и др.¹⁾ рассеяния с переворотом спина для изучения динамики носителей. Этой группой получены также весьма интересные результаты по оптическому детектированию когерентности спиновой системы электронов, возникающей при взаимодействии рассеянного света со светом, возбуждающим рассеяние в CdS.

Рассеяние света, сопровождающееся переворотом спина электрона, происходит благодаря спин-орбитальному взаимодействию. Этот процесс кратко описан в гл. 7, о нем упоминается также в гл. 4. Такого типа процесс представляется важным по следующим причинам. В последние годы интенсивно развиваются исследования по оптически индуцированной спиновой поляризации электронов и ядер в полупроводниках. В этих исследованиях обнаружен ряд ярких физических эффектов. Например, показано, что возникающая под действием света с круговой поляризацией ядерная поляризация приводит к появлению сильных магнитных полей, действующих на спины электронов в полупроводнике. Представляется вполне вероятным проявление эффектов оптической поляризации в процессах рассеяния

¹⁾ Geschwind S., Romestain R., Hu P., Devlin G., Jedju T., 3rd Specialized Colloque Ampere, Abstracts, p. 79. Dublin, Ireland, 1977.

с переворотом спина, что, возможно, позволит использовать это явление как новый метод детектирования поляризации, индуцированной светом.

В русском переводе используется терминология, применяемая в советской научной литературе: «комбинационное рассеяние» для «Raman scattering», «рассеяние Мандельштама — Бриллюэна» для «Brillouin scattering». Происхождение такой терминологии, давно установившейся в нашей стране, имеет историческую причину и связано с тем известным фактом, что одновременно с Ч. Раманом и независимо от него эффект неупругого рассеяния оптических фотонов веществом открыли Л. И. Мандельштам и Г. С. Ландсберг. Во введении М. Кардона также отмечает их выдающийся вклад в эту область оптики.

При переводе мы сочли необходимым включить список работ по рассеянию света, появившихся после выхода в свет оригинала. Этот список касается только полупроводниковой тематики.

В заключение можно с уверенностью сказать, что резко возросший в последние годы интерес к рассеянию света как методу изучения твердого тела вообще и полупроводников в частности сделает эту книгу весьма популярной.

Перевод книги осуществлен сотрудниками Физико-технического института им. А. Ф. Иоффе АН СССР Б. Байрамовым (гл. 1, 2, 4) и З. Хашхожевым (гл. 3, 5—7).

Б. Захарченя

Предисловие

Настоящая книга посвящена проблеме неупругого рассеяния света в полупроводниках, т. е. процессам, в которых падающий фотон, проходя через полупроводник, рождает или уничтожает одну или несколько квазичастиц и распространяется с энергией, несколько отличной от начальной энергии. При исследовании рассеяния света используются, как правило, монохроматические источники и с помощью спектрометра измеряется распределение рассеянных фотонов по энергии. Вследствие параллельности луча, монохроматичности и высокой мощности излучения лазеры являются идеальными источниками для спектроскопии рассеяния света. Поэтому за последние годы достижения в области рассеяния света определялись уровнем развития лазерной техники. Обычно эффективность рассеяния мала, и поэтому для спектроскопии рассеяния света требуются сложные двойные и тройные монохроматоры с высокой степенью подавления паразитного света. Как мощные лазеры, так и хорошие монохроматоры особенно важны для исследования рассеяния света, когда интересующие нас образцы являются непрозрачными, как в случае большинства полупроводников. Этим объясняется тот факт, что рассеяние света в этих материалах стало изучаться сравнительно недавно.

Несмотря на указанные трудности, в последние годы именно область рассеяния света в полупроводниках пережила расцвет и достигла известной степени завершенности. В связи с ограниченностью объема книги редактор столкнулся с необходимостью отбора тем, которые следовало включить в рассмотрение. Несмотря на естественное пристрастие к собственным научным интересам, он надеется, что ему удалось собрать ряд обзорных статей, представляющих современные исследования в этой области.

Гл. 1 содержит общий исторический обзор и библиографию по рассеянию света одним и двумя фононами, включая резонансное комбинационное рассеяние, т. е. рассеяние фотонов, энергия которых находится вблизи ярко выраженной особенности в частотной зависимости диэлектрической проницаемости.

В гл. 2 обсуждаются основы процесса рассеяния света, его феноменологическое описание, кинетика и правила отбора. Там же дано введение в микроскопическую теорию.

В гл. 3 подробно описывается явление резонансного комбинационного рассеяния света, которое, выделяя определенные электронные состояния, находящиеся в резонансе, дает весьма подробные сведения о механизме рассеяния и об электрон-фононном взаимодействии. Приводится количественный расчет нескольких моделей для объяснения наблюдаемых резонансов.

Гл. 4 посвящена рассеянию на электронных возбуждениях в полупроводниках — области, представляющей значительный интерес с точки зрения техники. Она включает рассеяние свободными частицами, плазмонами и возбуждениями примесных уровней. Во всех случаях принималось во внимание влияние сложной структуры энергетических зон в полупроводниках.

В гл. 5 обсуждается комбинационное рассеяние света в аморфных полупроводниках. Эта область привлекла значительное внимание с тех пор как автор этой главы и его сотрудники обнаружили, что наблюдаемый спектр первого порядка часто содержит сведения о плотности однофононных состояний в аллотропических кристаллических материалах. Включено также обсуждение вопроса о соответствии наблюдаемых спектров ближнему порядку и химической связи.

В гл. 6 описываются основы рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в полупроводниках, а также спонтанные и вынужденные процессы, которые могут наблюдаться, когда фононы генерируются в полярных материалах посредством акустоэлектрического эффекта.

Наконец, гл. 7 посвящена вынужденному комбинационному рассеянию света, другой теме, представляющей значительный интерес с точки зрения технического применения. Речь идет о перестраиваемых по частоте лазерах с переворотом спина и недавно развитом спектроскопическом методе, называемом КАСКР (когерентная антистоксова спектроскопия комбинационного рассеяния).

Редактор, относительно недавно занимающийся рассеянием света, воспользовался своим сотрудничеством в этой области с многочисленными учеными, аспирантами, коллегами по Университету Брауна и Институту Макса Планка, а также по другим институтам. Было бы слишком затруднительно перечислить

здесь их всех по именам. Большинство из этих имен представлено в списке литературы. И, наконец, не менее важные благодарности адресованы всем авторам глав за соблюдение, несмотря на сильную занятость, крайнего срока представления рукописей, а также за терпеливое рассмотрение замечаний редактора.

Штутгарт, май 1975 г.

Мануэль Кардона

1. Введение

М. Кардона¹⁾

«Света, больше света...»

Гёте

Большая часть этой книги посвящена рассеянию света в полупроводниках, причем особое внимание уделяется комбинационному рассеянию света фононами и, в частности, резонансному комбинационному рассеянию света. Полупроводники с тетраэдрической координацией атомов в кристаллической решетке со структурой германия, цинковой обманки, вюрцита, тройных халькопиритов и другие являются прекрасными объектами для экспериментов по рассеянию света. Они просты, их зонные структуры хорошо изучены и весьма разнообразны. К тому же имеются достаточные сведения об их фононных спектрах. Кроме того, в полупроводниках наблюдается ряд интересных многочастичных возбуждений, таких, как экситоны, плазмоны, поляроны, поляритоны, экситонные капли, экситоны, связанные с примесями, и т. д. Они также могут возбуждаться в процессах рассеяния света. Их можно изучать и косвенным путем при наблюдении резонансов в других процессах рассеяния, когда частота рассеянного света близка к частоте квазичастицы. В последнее время кристалл Si_2O также оказался весьма удачным объектом для проверки и анализа механизмов комбинационного рассеяния света. В противоположность кристаллам со структурой цинковой обманки в нем имеется много ветвей оптических фононов при $k = 0$ и запрещенный прямой край с ярко выраженными экситонами, причем этот край и экситоны находятся в области длин волн, очень удобной для исследований с помощью перестраиваемых по частоте лазеров на красителях.

1.1. Исторические замечания

Основы процессов рассеяния света были установлены довольно давно. В 1922 г. Бриллюэн [1.1] предсказал рассеяние света длинноволновыми упругими звуковыми волнами. В 1923 г. Смекал [1.2] развил теорию рассеяния света для системы, состоящей из двух квантованных энергетических

¹⁾ Cardona Manuel, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Stuttgart, Fed. Rep. of Germany.

уровней; эта теория отражала существенно важные особенности явления, которое было открыто Раманом [1.3] и независимо от него Ландсбергом и Мандельштамом [1.4] в 1928 г. Вскоре стало ясно, что вновь открытый эффект представляет собой превосходный метод для исследования возбуждений молекул и молекулярной структуры. Такие исследования преобладали примерно до 1940 г. С 1940-х годов начались систематические исследования рассеяния света в монокристаллах с целью получения сведений для полуэмпирической трактовки динамики решетки. Однако, поскольку сечение рассеяния мало, эксперименты были достаточно сложными и проводились лишь несколькими группами. Появление лазера в 1960 г. коренным образом изменило это положение. Такие свойства излучения лазеров, как монохроматичность, когерентность, параллельность луча и большая мощность, быстро привели к тому, что ртутные лампы перестали употребляться в качестве источников возбуждения в спектроскопии рассеяния света. Вскоре [1.5] появилось первое сообщение о комбинационном рассеянии света с использованием линии 6943 Å импульсного лазера на рубине и фотографической регистрации. Появление лазеров непрерывного действия позволило осуществить фотоэлектрическую регистрацию с помощью счета фотонов, и фотографическая регистрация быстро вышла из употребления. Со времени изобретения лазеров прогресс в экспериментах по рассеянию света непосредственно следовал за развитием лазерной техники, в том числе непрерывных He — Ne-лазеров, ионных Ag⁺- и Kr⁺-лазеров, а совсем недавно — перестраиваемых по частоте лазеров импульсного и непрерывного действия на красителях.

В настоящее время диапазон использования спектроскопии рассеяния света настолько широк, что дать какой-либо исчерпывающий обзор почти невозможно. Поэтому вначале автор хотел бы сослаться на несколько работ общего характера, имеющих отношение к рассеянию света в твердом теле. Прекрасными источниками являются труды первой [1.6] и второй [1.7] Международных конференций по рассеянию света в твердых телах. Предполагается, что в трудах третьей конференции [1.8], которая состоялась в Кампинасе, Бразилия, в июне 1975 г., будет продолжена эта традиция отбора работ самого высокого уровня. Необходимо также отметить недавно вышедшие два тома под редакцией Андерсона [1.9], обзор по комбинационному рассеянию света в полупроводниках Мурадяна [1.10] и ранее опубликованный обзор Врандмюллера [1.11]. Рекомендуются также книга Сущинского [1.12], в которой обсуждаются как молекулы, так и кристаллы. Исчерпывающий обзор по теории комбинационного рассеяния света фононами, особенно по его теоретико-групповым аспектам, дан Бирманом

[1.13]. Кроме того, ряд статей по комбинационному рассеянию света в полупроводниках можно найти в трудах международных конференций по физике полупроводников, созываемых раз в два года, начиная с конференции, состоявшейся в Киото в 1966 г. Перечень трудов всех этих конференций с соответствующими ссылками на первоисточники представлен в работе [1.14].

1.2. Рассеяние света фононами в полупроводниках

В ранних экспериментах по комбинационному рассеянию света можно было работать только с материалами, прозрачными для рассеянного излучения. В непрозрачных образцах рассеивающий объем, ограниченный длиной поглощения, был настолько мал, что наблюдать рассеяние было невозможно. Первые наблюдения комбинационного рассеяния света оптическими фононами первого порядка в алмазе [1.15] и в CdS [1.16] относятся к тому времени, когда использовалась ртутная лампа. При первых измерениях с использованием лазеров также пришлось ограничиться прозрачными полупроводниками. Порто и его сотрудники сообщили о фононном спектре первого порядка в ZnO [1.17] и CdS [1.18]. Они обнаружили ряд обертонов LO-фононов и высказали предположение, что это связано с резонансным усилением, наблюдаемым при использовании двух лазерных линий. Для исследования полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$, преимущественно непрозрачных в видимой области спектра, Мурадян и Райт [1.19] использовали инфракрасное излучение с длиной волны 1,06 мкм лазера на иттрий-алюминиевом гранате, легированном неодимом. Они исследовали спектры первого порядка в GaAs, InP, AlSb и GaP. Большим достижением явилось наблюдение Паркером и др. [1.20] рассеяния первого и второго порядков в кремнии и рассеяния первого порядка в германии с использованием линии 4880 Å Ar^+ -лазера, для которой эти материалы непрозрачны. Рассеяние первого порядка ранее наблюдалось в Si Расселом с использованием He—Ne-лазера [1.21]. Исследования проводились в конфигурации рассеяния назад. Этот метод затем стал стандартным при изучении резонансных эффектов. Лишь совсем недавно эксперименты по рассеянию Мандельштама—Бриллюэна стали возможными в непрозрачных образцах благодаря применению многопроходных интерферометров Фабри—Перо [1.22]. До сих пор эти работы ограничены использованием Ge и Si. От экспериментов по рассеянию назад резко отличаются эксперименты по рассеянию света под малым углом в прозрач-

ных полярных материалах. После пионерской работы Генри и Хопфилда [1.23] такие эксперименты использовались для наблюдения дисперсионной зависимости поляритонов (т. е. смешанных фонон-фотонных мод).

Во времена использования ртутной лампы были изучены спектры второго порядка для прозрачных материалов (см. [1.24] для NaCl и [1.25] для алмаза). Было показано, что они соответствуют обертонам и составным модам [1.26]. Эти спектры обычно очень слабы, и поэтому их было весьма трудно изучать с помощью старых источников. Появление лазеров вновь побудило к исследованию этих, как правило, сплошных, имеющих богатую структуру спектров. Классификации фононов, подкрепляемые результатами измерения температурной зависимости интенсивности рассеяния, зачастую оставались предположительными. Однако за последнее время в этом направлении достигнуты значительные успехи в результате последовательного разделения неприводимых компонент тензора рассеяния в спектрах второго порядка ряда полупроводников, большей частью полученных при рассеянии назад [1.28, 1.29]. Эти исследования привели к пониманию того факта, что полностью симметричная компонента спектра (Γ_1) в основном обусловлена двухфононными обертонами и довольно точно представляет плотность *однофононных* состояний, удвоенную по энергетической шкале. При этом компонентой спектра с симметрией Γ_{12} практически можно пренебречь. Такая удачная простота двухфононных спектров не свойственна другим твердым телам (например, щелочно-галогидным кристаллам) и не относится также к двухфононному поглощению инфракрасного излучения в германии или кремнии.

В кристаллических полупроводниках в рассеянии света первого порядка участвуют только фононы с $k \approx 0$. Фононы с большим значением k должны наблюдаться в процессах рассеяния второго порядка. Однако многие полупроводники с тетраэдрической координацией атомов в решетке можно получать в аморфной фазе, для которой закон сохранения волнового вектора больше не соблюдается. Вследствие этого в аморфных материалах спектры комбинационного рассеяния света первого порядка являются широкими и соответствуют плотности *однофононных* состояний [1.30]. Другим удобным обстоятельством является то, что эта плотность состояний зачастую есть уширенная плотность состояний, соответствующая кристаллическому материалу [1.30]. Это указывает на значительную степень сохранения ближнего порядка в аморфной фазе. Рассеянию света в аморфных полупроводниках посвящена гл. 4.

Смещение частот узких линий, наблюдаемых в спектре рассеяния первого порядка, можно определять со значительно

большей точностью, чем при рассеянии нейтронов. Это относится также и к некоторым особенностям (в критических точках) спектров второго порядка. Поэтому комбинационное рассеяние света представляет собой идеальный метод для изучения влияния возмущений на фононные спектры. Этот метод применялся для следующих исследований: температурной зависимости частоты фононов и ширины их линий [1.31]; влияния легирования, приводящего к смещению и уширению линий в спектре первого порядка [1.32]; локальных колебаний, обусловленных примесями [1.33]; влияния сплавления [1.34]; одноосного сжатия [1.35] и гидростатического давления [1.36]; рассеяния, индуцированного электрическим полем [1.37]. Рассеяние поверхностными колебаниями (поверхностными поляритонами) недавно наблюдалось Эвансом и др. [1.38].

1.3. Резонансы при рассеянии света фононами

Рассеяние фононами происходит главным образом через виртуальные промежуточные электронные переходы. В соответствии с этим для падающих и рассеянных фотонов с энергией, близкой к энергии междузонных переходов, в частотной зависимости поперечного сечения комбинационного рассеяния света должна появиться особенность, что можно использовать для изучения электронных переходов. В известном смысле эти исследования аналогичны исследованиям в модуляционной спектроскопии [1.39]. В данном случае модулирующее возмущение не прикладывается извне, а осуществляется фононами. Однако наиболее важное применение резонансного комбинационного рассеяния света заключается в выяснении механизма рассеяния (который всегда имеет какую-либо форму электрон-фононного взаимодействия) и определении констант электрон-фононного взаимодействия или деформационных потенциалов. Подробно резонансное комбинационное рассеяние света оптическими фононами обсуждается в гл. 2 и 3, а резонансное рассеяние Манделъштама — Бриллюэна — в гл. 6 этой книги.

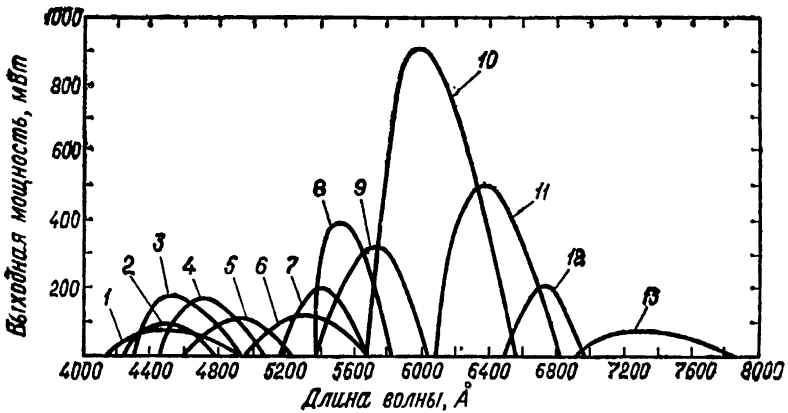
Основная трудность заключается в том, чтобы найти перестраиваемый источник света с энергией, близкой к энергии исследуемой критической точки. Материалы с тетраэдрической координацией атомов в кристаллической решетке имеют ряд критических точек (энергетических зазоров), которые сильно отличаются по энергии при переходе от одного материала к другому. Поэтому обычно можно подобрать материалы так, чтобы исследуемая критическая точка находилась в области, доступной для перестраиваемого по частоте источника. К тому же энергетические зазоры сильно зависят от температуры и давления и их можно также изменять путем сплавления различных

материалов. Эти свойства с успехом можно использовать при исследовании резонансного комбинационного рассеяния света, поскольку можно изменять энергетический зазор вместо изменения энергии излучения лазера.

Первые резонансные измерения в полупроводниках были выполнены с кристаллами CdS с использованием дискретных линий аргонового лазера, которые перекрывают диапазон между 2,38 и 2,73 эВ [1.40]. Последующие измерения с CdS [1.41] подтвердили ранее наблюдавшееся резонансное поведение и позволили установить существование антирезонанса (нулевого рассеяния) в поперечном сечении для рассеяния света TO -фононами (но не LO -фононами) непосредственно вблизи края поглощения. В настоящее время установлено, что такая особенность рассеяния обусловлена взаимной компенсацией вкладов от переходов у края фундаментального поглощения и переходов с более высокими энергиями. Следовательно, эти вклады должны иметь противоположные знаки. Для кристаллов со структурой цинковой обманки такая взаимная компенсация в поперечном сечении комбинационного рассеяния света не наблюдается, однако она свойственна их константам двулучепреломления, индуцированного давлением [1.42], и приводит к нулям в поперечном сечении рассеяния Мандельштама—Бриллюэна [1.43]. Эта проблема обсуждается в гл. 6. Ранее проведенные измерения с дискретными линиями показали, что в кристаллах со структурой цинковой обманки типа GaP антирезонанс для зоны E_0 отсутствует [1.44].

Однако в измерениях, проводимых с несколькими дискретными линиями, иногда можно пропустить тонкую структуру между дискретными точками. Избежать этого можно путем использования дискретной линии лазера и плавного изменения энергетического зазора внешним воздействием, например температурой. С помощью такого приема Пинзак и Бурштейн [1.45] сумели обнаружить резонанс вблизи энергетического зазора E_1 в InSb . Более подробно этот резонанс исследовался в работе Лейте и Скотта [1.46] в InAs с использованием нескольких линий Ag^+ -лазера. Ренучи и др. [1.47] изучали форму линии E_1 резонанса в Ge , смещая энергетический зазор путем сплавления с 22% Si так, чтобы подвести его к области, в которой находятся дискретные линии Ag^+ -лазера.

Важные успехи в области резонансного рассеяния света достигнуты с появлением перестраиваемых лазеров на красителях [1.48]. Наиболее широкий диапазон перестройки имеют импульсные лазеры на красителях. Белл и др. [1.49] использовали импульсный лазер на красителях, накачиваемый азотным лазером, для изучения рассеяния вблизи прямого края (E_0) и его спин-орбитального расщепления ($E_0 \pm \Delta_0$) в GaP . Аналогичный



Фиг. 1.1. Мощность, получаемая при использовании различных красителей, различных мощностей и длин волн накачки как функция длины волны излучения лазера на красителе, работающего в непрерывном режиме (по данным работы [1.53]).

1—карбостирол 165, 1,5 Вт, УФ-накачка; 2—кумарин 120, 1,5 Вт, УФ; 3—кумарин 2, 1,8 Вт, УФ; 4—7-диэтиламино-4-метилкумарин, 1,35 Вт, УФ; 5—кумарин 102, 1,5 Вт, УФ; 6—кумарин 7, 1,2 Вт, 4765 Å; 7—кумарин 6, 2,3 Вт, 4880 Å; 8—натриевый флуоресцеин, 4 Вт на всех линиях; 9—родамиин 110, 4 Вт на всех линиях; 10—родамиин 6G, 4 Вт на всех линиях; 11—родамиин В, 4 Вт на всех линиях; 12—фиолетовый крезил-перхлорат, 5 Вт на всех линиях; 13—желто-голубой-А-перхлорат, 0,75 Вт 8471 Å.

лазер для исследования комбинационного рассеяния света использовали Ока и Кушида [1.50]. Шах и Дамен [1.51] применяли лазер на красителе, накачиваемый импульсной лампой, для изучения резонансов в рассеянии света LO -фононами вблизи линий поглощения, обусловленных экситонами, связанными с примесями.

По сравнению с лазером непрерывного действия импульсный лазер обладает тем недостатком, что не позволяет использовать стандартную технику счета фотонов [1.52]. Поэтому он имеет ограниченное применение для исследования комбинационного рассеяния света, и большинство резонансных измерений выполнено с лазерами непрерывного действия [1.53]. Первоначально диапазон перестройки ограничивался тем диапазоном, который обеспечивался красителем — родамином 6G (1,85—2,20 эВ). Недавно Ярборо [1.53] расширил диапазон перестройки лазера непрерывного действия на красителях до области 1,55—2,90 эВ (фиг. 1.1).

Непрерывный перестраиваемый лазер на красителе использовался для исследования двух резонансов при E_0 и $E_0 + \Delta_0$ (GaP [1.49] и ZnTe [1.54]) и двух резонансов при E_1 и $E_1 + \Delta_1$ [1.55, 1.56].

Появление вблизи резонанса рассеяния света LO -фононами в запрещенной по поляризации конфигурации рассеяния

обсуждалось в работе Мартина и Дамена [1.57]. Это явление, обусловленное электрическим полем LO -фононов (взаимодействие фрэлиховского типа), привлекло значительное внимание теоретиков и экспериментаторов, и оно обсуждается в гл. 2 и 3 данной книги. Резонансное рассеяние света LO -фононами наблюдается лишь при параллельных поляризациях падающего и рассеянного света. Хотя такое рассеяние является запрещенным, оно имеет более сильный резонанс, чем разрешенное рассеяние света LO - и TO -фононами и иногда вблизи резонанса даже превосходит по интенсивности разрешенное рассеяние света LO -фононами. Отчетливое резонансное рассеяние света $2LO$ -фононами, происходящее с участием двух фононов из точки Γ и также обусловленное взаимодействием фрэлиховского типа, наблюдалось в ряде материалов [1.58, 1.59]. За исключением максимума, обусловленного резонансным рассеянием света $2LO$ -фононами, резонансные свойства оставшейся части спектра второго порядка такие же, как и для разрешенного рассеяния первого порядка [1.58]. Это указывает на то, что структура спектров обусловлена электрон-двухфононным взаимодействием [1.58]. Поэтому отношение интенсивностей рассеяния света второго и первого порядков дает отношение констант электрон-двухфононного и электрон-однофононного взаимодействий. Электрон-двухфононное взаимодействие играет также важную роль в ряде других, по-видимому, не связанных между собой явлений [1.59]. В неполярных материалах, подобных Ge и Si , при рассеянии света двумя оптическими фононами из точки Γ также наблюдается резонанс вблизи энергетических зазоров [1.60]. Этот резонанс сильнее, чем резонанс для остальной части спектра второго порядка, и приписывается двум последовательно повторяющимся электрон-однофононным процессам [1.60]. Недавно аналогичный последовательно повторяющийся резонанс наблюдался вблизи непрямого края оптического поглощения полупроводников [1.62] для фононов с волновыми векторами, соответствующими волновому вектору непрямого края.

Несмотря на то что здесь особое внимание уделено полупроводникам с тетраэдрической координацией атомов в кристаллической решетке, следует отметить недавние работы, выполненные с кристаллами Cu_2O . Самое низкое по энергии состояние экситона в этом кристалле неактивно в поглощении света в дипольном приближении, так как соответствующие одно-электронные зоны имеют одинаковую четность. При температуре жидкого гелия энергия этого состояния равна 2,11 эВ, т. е. находится в идеальной области для непрерывных перестраиваемых лазеров на красителях. Экситонная линия в этом кри-

сталле имеет очень резкую форму, и поэтому удается наблюдать отдельно два резонанса, — когда частоты падающего и рассеянного света проходят значение частоты, соответствующее энергии этого экситонного состояния. Поскольку такие экситоны неактивны в поглощении света, наблюдаются только такие резонансы, при которых один из участвующих фотонов (к примеру, падающий) вызывает квадрупольный переход. В этом случае в комбинационном рассеянии света участвуют нечетные (обычно запрещенные) фононы [1.61]. Для кристалла Cu_2O также сообщалось об интересных процессах рассеяния с участием двух фононов с последовательно повторяющимся электрон-однофононным взаимодействием [1.63]. Ю и Шен [1.64] также наблюдали в Cu_2O смещение в частотах линий комбинационного рассеяния света в многофононных процессах, когда длина волны лазера проходит через резонанс. Они сумели связать эти смещения с дисперсионными зависимостями фононов вблизи $\mathbf{k} = 0$.

Эксперименты по резонансному комбинационному рассеянию света дают возможность выявить механизм рассеяния. Измерив абсолютное сечение рассеяния, можно определить константы электрон-фононных взаимодействий. Такие измерения проводились редко; они особенно сложны в экспериментах по рассеянию света назад, так как поперечное сечение рассеяния может сильно изменяться вследствие влияния поверхностных дефектов. В твердых телах (например, в GaAs) [1.65] «абсолютные» измерения выполнены при использовании излучения в области прозрачности кристалла путем сравнения интенсивности рассеяния исследуемой линии с интенсивностью рассеяния стандартным веществом (например, бензолом [1.66]). Вследствие сложности измерений абсолютных интенсивностей исследования резонансного рассеяния большей частью используются для определения отношения констант электрон-однофононного взаимодействия (деформационных потенциалов), в частности когда две константы взаимодействия определяют один резонанс, а также для определения отношения электрон-двухфононных констант к электрон-однофононным. До сих пор обычно исследовался один энергетический зазор (или расщепленный спин-орбитальным взаимодействием мультиплет, принадлежащий этому зазору) для данного материала. По мере расширения спектрального диапазона доступных для исследователей перестраиваемых лазеров и параметрических генераторов стало возможным и исследование резонансов вблизи нескольких энергетических зазоров в одном материале, и определение отношения констант их электрон-фононного взаимодействия. Отметим, что в

полупроводниках со структурой цинковой обманки изучены резонансы только вблизи E_0 и E_1 . Однако имеется еще большой ряд сравнительно хорошо различающихся энергетических зазоров ($E'_0, E'_1, E_2 \dots$) [1.67], при которых должны обнаруживаться резонансы в комбинационном рассеянии света, и они будут изучены тогда, когда будут созданы соответствующие источники возбуждения. Относительные измерения поперечного сечения рассеяния различных материалов по отношению друг к другу также дадут относительные величины констант взаимодействия и таким образом внесут вклад в понимание систематики электрон-фононного взаимодействия.

Недавно был предложен метод определения абсолютной величины тензора комбинационного рассеяния света путем измерения двухфотонного поглощения излучения двух лазерных пучков с частотами, различающимися на величину, равную частоте фонона [1.68]. Кроме того, Гримзич и Рамдас [1.69] измерили отношение поперечного сечения рассеяния Мандельштама — Бриллюэна к поперечному сечению комбинационного рассеяния света в алмазе. Поперечное сечение рассеяния Мандельштама — Бриллюэна можно определять через хорошо известные пьезооптические постоянные. Поэтому из таких измерений можно найти абсолютную величину тензора комбинационного рассеяния, но не его знак. Знак тензора комбинационного рассеяния для данного процесса рассеяния можно определить в том случае, когда этот процесс интерферирует с другим процессом рассеяния с известным знаком тензора. Таким способом был определен знак тензора однофононного комбинационного рассеяния в кремнии [1.70]. При этом наблюдалась интерференция этого рассеяния с электронным рассеянием внутри валентной зоны, для которого знак тензора комбинационного рассеяния легко получить.

1.4. Теория рассеяния света фононами

Прошло много времени после появления оригинальной теоретической работы Бриллюэна [1.1]. Теперь ясно, что квантовомеханическую проблему расчета поперечного сечения, исходя из основных принципов, можно разрешить лишь в отдельных случаях. В особенности это относится к твердым телам. Поэтому для объяснения экспериментальных результатов широко использовались феноменологические и полуфеноменологические теории. Основой всех этих теорий является теоретико-групповой анализ симметрии возбуждений, участвующих в процессе рассеяния, с целью уменьшения числа независимых параметров в феноменологической теории и для определения связи между

поляризациями и волновыми векторами падающего и рассеянного излучений.

В основе феноменологической теории лежит понятие тензора комбинационного рассеяния света, обычно тензора второго ранга (в гл. 2 этот тензор комбинационного рассеяния второго ранга называется поляризуемостью перехода), который связывает напряженности электрических полей падающих и рассеянных излучений для данного канала возбуждения (т. е. функцию передачи для процесса рассеяния). Однако иногда тензор комбинационного рассеяния определяют как тензор четвертого ранга, который, будучи дважды свернут с единичным вектором поля падающего излучения и дважды свернут с единичным вектором рассеянного поля, дает вероятность рассеяния для этих поляризаций [1.71]. Этот тензор четвертого ранга простым образом связан с произведениями компонент тензора комбинационного рассеяния второго ранга. До сих пор в наших утверждениях предполагалось, что рассеяние является функцией направления полей падающего и рассеянного излучений, но не направления распространения излучения. Это действительно справедливо для многих случаев комбинационного рассеяния света, но не всегда: подобно тензору диэлектрической проницаемости, тензор комбинационного рассеяния света может зависеть от волнового вектора падающего и рассеянного излучений («пространственная дисперсия»). Отсутствие «пространственной дисперсии» при обычном комбинационном рассеянии света в твердых телах обусловлено тем фактом, что длина волны света велика по сравнению с характеристической длиной волны рассматриваемых микроскопических процессов (обычно величиной порядка постоянной решетки). Иначе обстоит дело при рассеянии Мандельштама — Бриллюэна, так как энергия возбуждения очень сильно зависит от угла между волновыми векторами падающего и рассеянного излучений вследствие линейной дисперсионной зависимости акустических фононов вблизи $k = 0$. Тензор рассеяния Мандельштама — Бриллюэна стремится к нулю при $k = 0$, и можно сказать, что наблюдаемый эффект является следствием пространственной дисперсии «тензора рассеяния Мандельштама — Бриллюэна».

Тензор комбинационного рассеяния света второго порядка обычно разлагается на неприводимые симметричные компоненты, которые поэтому соответствуют возбуждениям с симметрией, хорошо определенной теорией групп. Таблицы этих неприводимых тензоров и число их независимых элементов даны в работах ряда авторов [1.72, 1.73]. Интересно отметить, что тензор комбинационного рассеяния света фононами вдали от любых резонансов симметричен. Однако вблизи резонанса могут появиться

антисимметричные компоненты. Они приведены в работе [1.72], но до сих пор не наблюдались экспериментально при изучении рассеяния света фононами. Тем не менее антисимметричный тензор комбинационного рассеяния играет важную роль при рассеянии магнитными возбуждениями (магнонами) [1.74].

Очень важную историческую роль в теории комбинационного рассеяния света сыграло понятие поляризуемости [1.75, 1.76]. Поляризуемость является квантовомеханическим аналогом тензора комбинационного рассеяния второго ранга и описывает изменение электронной поляризуемости, вызванное возбуждением кристалла. Тензор поляризуемости можно разложить в ряд по степеням нормальных координат так, чтобы получить тензоры комбинационного рассеяния света первого, второго, третьего и т. д. порядков. Такое разложение приводит к ряду феноменологических трактовок, которые в прошлом были крайне плодотворными. Одной из них является так называемая «теория поляризуемости связи» Волькенштейна [1.77].

Волькенштейн предположил, что каждая связь имеет поляризуемость, которую можно разложить в ряд по степеням ее длины. Полная поляризуемость кристалла или молекулы определяется как сумма поляризуемостей всех связей. Недавно эта теория использовалась для интерпретации спектров комбинационного рассеяния света первого и второго порядков и упругих постоянных полупроводников четвертой группы [1.78, 1.79]. Концепция поляризуемости связи оказалась чрезвычайно полезной и для теоретического анализа спектров аморфных полупроводников (гл. 5).

Разложение поляризуемости в ряд по нормальным координатам колебаний дает возможность получить тензор комбинационного рассеяния путем использования утонченных методов, развитых в последние годы для расчета зонных структур и диэлектрической проницаемости твердых тел. Фононы с центра зоны Бриллюэна вызывают деформацию решетки, сохраняющую трансляционную симметрию. Поэтому можно вычислить диэлектрическую проницаемость как функцию координат нормальных колебаний u . Если диэлектрическую проницаемость теперь разложить в ряд по u , то можно найти, что

$$\epsilon(\mathbf{u}, \omega) = \epsilon(\omega) + \frac{d\epsilon(\omega)}{du} u + \frac{1}{2} \frac{d^2\epsilon}{du^2} u^2 + \dots \quad (1.1)$$

Производные первого и второго порядков в выражении (1.1) определяют соответственно тензоры комбинационного рассеяния света первого и второго порядков и могут быть просто получены путем вычисления диэлектрической постоянной с учетом зонной структуры кристалла [1.80, 1.81].

1.4.1. Рассеяние света с участием одного фонона

Для электрического поля падающей волны $E_L \exp(-i\omega_L t)$ и фонона $u = u_0 \exp(\pm i\Omega t)$ выражение (1.1) дает индуцированный дипольный момент (в первом порядке по u_0):

$$P(\omega_L \pm \Omega) = \frac{de}{du} u_0 E_L \exp(-i(\omega_L \pm \Omega)t). \quad (1.2)$$

Знаки плюс и минус перед Ω относятся соответственно к стоксову и антистоксову излучениям. В соответствии с этим интенсивность рассеянного излучения в дипольном приближении пропорциональна

$$I \sim \omega_L^4 \left| \frac{de}{du} \right|^2 \langle u_0^2 \rangle. \quad (1.3)$$

Выражение (1.3) наиболее простым образом описывает явление резонансного комбинационного рассеяния света: в той области, где e имеет ярко выраженную особенность, de/du и, следовательно интенсивность рассеянного света I также имеет ярко выраженную особенность. Это выражение содержит усредненную по температуре величину смещения атома из положения равновесия (или координату нормального колебания) $\langle u_0^2 \rangle$. Такое усреднение дает сумму интенсивностей рассеянного света для стоксовой и антистоксовой компонент, поскольку предполагается, что частоты фононов имеют пренебрежимо малые величины. Стоксовы и антистоксовы компоненты могут быть разделены, если использовать следующее соотношение:

$$\begin{aligned} \langle n | u_0^2 | n \rangle &= |\langle n+1 | u_0 | n \rangle|^2 + |\langle n-1 | u_0 | n \rangle|^2 = \\ &= \frac{\hbar}{4MN\Omega} (n+1) + \frac{\hbar}{4MN\Omega} n = \\ &= \text{стоксова компонента} + \text{антистоксова компонента}, \end{aligned} \quad (1.4)$$

где M — приведенная масса атомов, N — число элементарных ячеек и n — статистический фактор Бозе — Эйнштейна.

Основы квантовомеханической теории комбинационного рассеяния света и рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в твердом теле были даны Борном и Хуанг Кунем [1.76] и в работах Лоудона [1.73, 1.82, 1.83]. Рассеяние Мандельштама — Бриллюэна можно феноменологически описать с помощью упруго-оптических постоянных [1.76, 1.84], так как модуляция диэлектрической проницаемости, необходимая для процесса рассеяния, вызывается макроскопическими деформациями, связанными с длинноволновыми акустическими фононами. Из сравнения сечения рассеяния, полученного из феноменологической теории [1.76], с выражением для сечения рассеяния, полученным

квантовомеханическим путем, можно получить микроскопические выражения для упругооптических постоянных [1.82].

В гомополярных кубических полупроводниках (например, в Ge) интенсивность рассеянного света для процесса первого порядка для вырожденных LO - и TO -фононов определяется единственным параметром, так как при $k = 0$ они принадлежат одному неприводимому представлению ($\Gamma_{25'}$). В полярных полупроводниках (например, в GaAs) колебания LO -фононов сопровождаются продольным электрическим полем, которое вызывает модуляцию диэлектрической проницаемости через электрооптический эффект первого порядка [1.83]. Следовательно, интенсивности рассеяния света LO - и TO -фононами для конечных k различны; они определяются двумя независимыми параметрами: тензором комбинационного рассеяния света, определяемым деформационным потенциалом, и тензором, связанным с электрооптическим эффектом. Этот факт был установлен в работе Гречко и Овандера [1.85], а также в работе Лоудона [1.83], хотя функциональные зависимости электрооптических вкладов в тензор комбинационного рассеяния света вблизи резонанса, полученные в работах [1.83, 1.85], находятся в противоречии друг с другом.

Последние успехи в развитии феноменологической теории дают возможность рассчитать тензоры рассеяния, относящиеся к различным возбуждениям, таким, как фононы, фотоны, плазмоны и др. [1.86, 1.87]. В этом методе каждое рассеивающее свет возбуждение описывается как флуктуация некоторых переменных величин (например, нормальных координат колебания, электрического поля, плотности электрического заряда и др.). Эти флуктуации связаны друг с другом и с поляризацией, которая описывает рассеяние. Такую связь можно описать с помощью матриц. Зависящая от температуры амплитуда флуктуаций вычисляется с помощью флуктуационно-диссипационной теоремы. Этот метод, в частности, удобен для расчета интенсивностей рассеяния света поляритами в конфигурации рассеяния вперед. Поляритон представляет собой смесь упругого колебания, обусловленного смещением атомов из положения равновесия, и электромагнитной волны и наблюдается для малых значений k (рассеяние вперед) в полярных материалах [1.23]. Более подробное обсуждение этого метода приведено в гл. 2.

Мы видим, что рассеяние света фононами в твердых телах обусловлено взаимодействием двух довольно сложных систем: системы электронов в энергетических зонах, включающей такие многочастичные возбуждения, как, например, экситоны, и системы фононов с их дисперсионными зависимостями и ангармоническими взаимодействиями. Ангармонические взаимодействия, которые обычно описываются феноменологически посредством

введения членов третьего и четвертого порядков по нормальным координатам, определяют конечное значение ширины линий фононных состояний. Электронные состояния также обладают конечной шириной линии, частично определяющейся электрон-фононным взаимодействием. Ширины линий резонансных электронных состояний особенно важны при последовательно повторяющемся резонансном комбинационном рассеянии второго порядка, как это обсуждается в гл. 3. Они также определяют время запаздывания между падающим и рассеянным фотонами при резонансе (см. также гл. 3); вдали от резонанса это время запаздывания незначительно. В области узких и сильных линий поглощения, т. е. в области поглощения экситонами, электронные возбуждения очень сильно взаимодействуют с фотонами, образуя квазичастицы, называемые поляритонами, и тогда в качестве промежуточных состояний для процессов рассеяния вместо «голых» электронных или экситонных возбуждений необходимо брать такие поляритонные состояния. Аналогично если рассматривать процесс рассеяния первого порядка фотонами, активными в поглощении инфракрасного излучения (в нецентросимметричных кристаллах), то такие фононы сильно взаимодействуют с инфракрасными фотонами, образуя поляритоны. Такие «одетые» фононы особенно важны при конфигурации рассеяния вперед [1.23].

Очевидно, что при расчете тензора комбинационного рассеяния невозможно учесть всю сложность *обеих* систем — электронной и фононной. Расчеты, учитывающие сложные свойства фононной системы, такие, как ангармонизм, обычно выполняются в рамках феноменологической теории поляризуемости, в которой пренебрегается резонансными эффектами. В теории, развитой Каули [1.88, 1.89], тензор комбинационного рассеяния четвертого ранга $I_{\alpha\beta\gamma\delta}$ выражается через фурье-образ корреляционной функции операторов поляризуемости $P_{\alpha\beta}$, взятых в представлении Гейзенберга:

$$I_{\alpha\beta\gamma\delta}(\Omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle P_{\alpha\beta}(t)^* P_{\gamma\delta}(0) \rangle e^{-i\Omega t} dt. \quad (1.5)$$

Эту корреляционную функцию можно получить из соответствующей упорядоченной по времени термодинамической функции Грина, которая в свою очередь вычисляется с помощью диаграммной техники, позволяющей включить в рассмотрение ангармонизм колебаний. Этим методом с использованием оболочечной модели решетки были выполнены расчеты спектра второго порядка для щелочно-галонидных кристаллов [1.89]. В данной книге основное внимание уделяется электронным резонансным эффектам, и этот мощный метод в дальнейшем не обсуждается.

Мы упоминали о той важной роли, которую играет теория групп в определении разрешенных форм тензора комбинационного рассеяния. т. е. его неприводимых компонент. В рассеянии первого порядка активны только те возбуждения, которые имеют ту же симметрию, что и неприводимые компоненты тензора комбинационного рассеяния второго ранга. Для процессов более высокого порядка, в которых участвуют несколько возбуждений, произведение неприводимых представлений пространственных групп, соответствующих различным возбуждениям, должно содержать неприводимые представления тензора комбинационного рассеяния света. Это значительно увеличивает число разрешенных процессов, так как произведение двух представлений пространственных групп с волновыми векторами \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 (с $\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2 \approx 0$, но $\mathbf{k}_1 \neq 0$) обычно содержит большинство представлений с нулевым волновым вектором. Таблицы произведений представлений пространственных групп приведены в работе Бирмана [1.13]. Для ссылок на оригинальную литературу читателю следует обратиться к этой фундаментальной работе.

Теория групп полезна также при интерпретации *запрещенных* эффектов, обусловленных различными факторами, такими, как конечная величина волнового вектора фотонов \mathbf{k} (собственный эффект), дефекты или внешние воздействия (деформации, электрические поля). Если эти факторы можно представить тензором ранга r (например, $r = 1$ для электрического поля, $r = 2$ для деформации), то можно определить «запрещенный» тензор комбинационного рассеяния ранга $2 + r$ для запрещенного эффекта первого порядка и ранга $2 + nr$ для запрещенного эффекта n -го порядка. Возможно также рассеяние, индуцированное одновременным действием двух возмущений (например, деформации и электрического поля). Свойства симметрии таких «запрещенных» тензоров комбинационного рассеяния и их приведение к неприводимым представлениям также с исчерпывающей полнотой даны в [1.13].

Мы упоминали о том, что в полярных материалах выражение для поперечного сечения рассеяния LO -фононами, кроме члена с деформационным потенциалом, определяющим рассеяние TO -фононами, содержит член, обусловленный фрэлиховским взаимодействием через линейный электрооптический эффект. Линейный электрооптический эффект можно описать как *междузонное* воздействие возмущающего электрического поля (т. е. связанного с LO -фононами). *Внутризонные* воздействия электрического поля на возбуждаемые электронно-дырочные пары также важны для определения вероятности рассеяния LO -фононами вблизи резонанса. Однако в случае фрэлиховского взаимодействия они дают вклад только в запрещенное рассеяние

в виде члена, пропорционального волновому вектору рассеивающего фонона в тензоре комбинационного рассеяния. Разрешенные внутризонные члены обращаются в нуль, поскольку воздействие электрического поля на виртуально возбужденный электрон в точности компенсируется соответствующим эффектом на дырке. Этот член, дающий вклад в запрещенное рассеяние, подробно рассматривается в работах Мартина [1.57, 1.90]. Такой вклад оказывается наибольшим для параллельных поляризацій падающего и рассеянного фотонов. В тех случаях, когда кристалл ориентирован таким образом, что в параллельных поляризациях разрешенное рассеяние LO -фононами также возможно, запрещенные члены могут доминировать при условиях сильного резонанса [1.58]. Это запрещенное рассеяние имеет особенно большую интенсивность для резонансов вблизи ярко выраженных экситонов; электрические поля ионизуют экситоны и, таким образом, вызывают сильную модуляцию диэлектрической проницаемости [1.90]. На самом деле, запрещенное рассеяние LO -фононами может также вызываться поверхностными электрическими полями [1.91, 1.92]. Часто трудно отделить чисто Фрелиховский эффект от эффекта поверхностных полей, хотя влияние поверхностных полей надежно установлено в работах [1.54, 1.92]. Зависимость Фрелиховского взаимодействия от волнового вектора k фонона, участвующего в рассеянии, можно также использовать для разделения обоих вкладов; до сих пор это не сделано, так как все резонансные эксперименты были выполнены в конфигурации рассеяния назад.

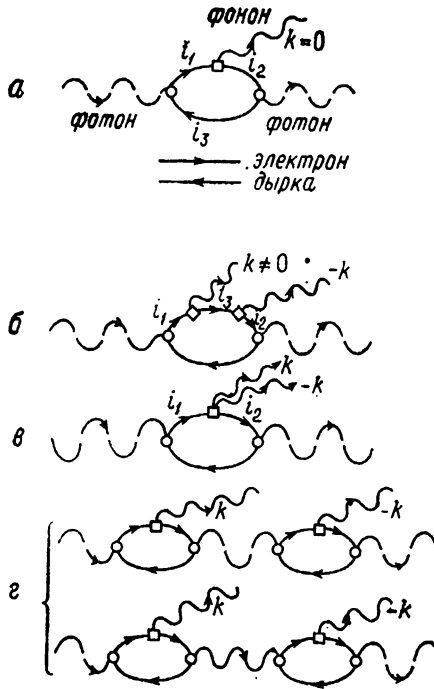
Теория резонансного комбинационного рассеяния первого порядка для произвольных электронных возбуждений, которые могут содержать сильно связанные электронно-дырочные пары (экситоны), сформулирована в работе Гангули и Бирмана [1.93]. Они рассмотрели «одетые» электронные возбуждения, используя канонические преобразования, и, таким образом, учитывали поляритонные эффекты в выражениях для резонансных энергий. Подробные расчеты поляритонного рассеяния были выполнены в работе Бендоу и Бирмана [1.94]. Довольно тонкий вопрос о граничных условиях для поляритонов и их влиянии на рассеяние света обсуждался в работе Цайера и др. [1.95]. Влиянию пространственной дисперсии на экситонные поляритоны посвящена работа Бренига и сотр. [1.96].

1.4.2. Рассеяние света с участием двух фононов

Микроскопическая теория комбинационного рассеяния света с участием двух фононов представляет еще большую сложность. Вдали от резонанса для энергий фотонов, значительно меньших,

чем нижний край поглощения, использовались феноменологические теории. В этих теориях в самой общей форме [1.76] вклад каждого атома в поляризуемость разлагается в ряд по степеням смещения атома из положения равновесия с точностью до членов второго порядка и затем рассчитывается тензор комбинационного рассеяния с учетом смещений из положения равновесия для двух фононов с равными и противоположно направленными волновыми векторами k , описываемыми некоторой динамической моделью решетки. Число параметров, содержащихся в таком выражении для поляризуемости атома, слишком велико, даже после уменьшения их с помощью теории групп. Часто это число уменьшается посредством более или менее оправданных приемов, таких, например, как сохранение математически более простых членов. Расчеты подобного типа можно найти в работе [1.26]. Обобщение модели поляризуемости связи было использовано в работе Каули [1.97] для расчета спектра комбинационного рассеяния второго порядка для кремния. Каули высказал предположение о *продольной* поляризуемости связи, которая с точностью до второго порядка является функцией только изменения длины связи. Полученные результаты не достаточно хорошо описывают экспериментальный спектр [1.28].

Недавно удалось обойти эту трудность для случая кристаллов германия, кремния и алмаза [1.79] путем введения *поперечной* поляризуемости связи, которая с точностью до второго порядка также является функцией изменения длины связи, вызываемой фононом. Частично эти параметры получены из тензора комбинационного рассеяния первого порядка и из упруго-оптических постоянных. Подобная модель с более сложным математическим выражением для поляризуемости оказалась также удачной для объяснения спектров комбинационного рассеяния *первого порядка* аморфных полупроводников с тетраэдрической координацией атомов в кристаллической решетке, что обсуждается в гл. 5 [1.98]. Эти спектры обусловлены *поляризуемостью второго порядка*; с одной стороны, смещения атомов являются результатом неупорядоченности, с другой стороны, они вызваны рассеивающими свет фононами. Как упоминалось в разд. 1.2, спектры полупроводников с тетраэдрической координацией атомов в решетке при разложении их на неприводимые компоненты разделяются на обертоновые и составные, которые отражают соответствующие плотности состояний. Вероятности рассеяния являются плавно изменяющимися функциями энергии фотона. Плотности обертоновых состояний, суммарных и разностных составных состояний большинства полупроводников с тетраэдрической координацией атомов в решетке вычислены



Фиг. 1.2. Типичные процессы рассеяния света фононами, характеризующие комбинационное рассеяние первого (а) и второго (б — г) порядков.

Кюнком и др. [1.99]. Они очень полезны для объяснения двухфононных спектров.

Формальная микроскопическая теория рассеяния второго порядка также рассмотрена в работе Гангули и Бирмана [1.93]. На фиг. 1.2 представлены диаграммы для процессов одно- и двухфононного стоксова рассеяния, для которых в качестве промежуточных состояний принимаются состояния связанных электронно-дырочных пар. Такими диаграммами обычно описываются главные вклады в условиях резонанса. Другие диаграммы можно получить путем перестановки вершин взаимодействия [1.58, 1.93] и путем размещения на этих диаграммах вершин одно- и двухфононного взаимодействий со стороны дырок (фиг. 2.2,б). Диаграммы на фиг. 1.2, г представляют процессы более высокого порядка (6 вершин взаимодействия), и ими вообще можно пренебречь. Диаграмма 1.2, в имеет такую же структуру, как и диаграмма 1.2, а, лишь с заменой вершины электрон-однофононного взаимодействия вершиной электрон-двухфононного взаимодействия. На фиг. 1.2, б электрон-однофононное

взаимодействие последовательно повторяется дважды. Представленные на фиг. 1.2 резонансные процессы типа *a* и *b* с промежуточными состояниями i_1 и i_2 , принадлежащими одной и той же зоне, называются двухзонными процессами (фиг. 2.4, б). Если i_1 и i_2 принадлежат различным зонам, то говорят о трехзонных процессах (фиг. 2.5). Резонансные процессы последовательно повторяющегося двухфононного типа (фиг. 1.2, б) могут быть двух-, трех- и четырехзонными процессами. Чтобы получить соответствующие электрон-однофононные или электрон-двухфононные деформационные потенциалы, важно различать, является ли данный двухфононный процесс процессом типа *b* или процессом типа *a*. Процессы обоих типов можно найти даже для одного и того же материала. Проводить такое различие можно в общих чертах, исследуя, подобен ли двухфононный резонанс однофононному или он значительно сильнее. Для полупроводников с тетраэдрической координацией атомов в кристаллической решетке двухфононные процессы имеют резонанс, подобный однофононным процессам [1.58, 1.60], за исключением некоторых отчетливых резонансных особенностей при энергии двух или более фононов, каждый из которых имеет волновой вектор $k \approx 0$. Эти особенности обусловлены по крайней мере одним *LO*-фононом и связаны с фрэлиховским взаимодействием в полярных материалах [1.58, 1.99, 1.100]. Они очень сильны вблизи резонанса. В неполярных материалах они обусловлены деформационными потенциалами двух последовательно повторяющихся электрон-однофононных вершин [1.60]; они слабее, чем особенности, обусловленные фрэлиховским взаимодействием. Эти особенности соответствуют процессам типа изображенного на фиг. 1.2, б с тремя промежуточными состояниями i_1 , i_3 и i_2 , участвующими в резонансе одновременно. Для частот рассеиваемых фотонов, соответствующих континууму электронных возбуждений, обычно можно найти фонон, для которого эти процессы сильно возрастают. Вследствие этого ожидается сильное изменение формы спектра двухфононного комбинационного рассеяния для процессов типа представленного на фиг. 1.2, б, когда частота рассеянного света проходит положение резонанса, если только не рассматривать фононы в модели Эйнштейна (т. е. без дисперсии). Поскольку оптические ветви при $k \approx 0$ имеют малый наклон, модель Эйнштейна обычно является хорошим приближением; поперечное сечение рассеяния для частоты света, соответствующей континууму, вблизи резонанса становится бесконечным, если не принимать во внимание конечную ширину (уширение, обусловленное временем жизни) промежуточных состояний. В этом случае можно показать, что поперечное сечение пропорционально времени жизни τ_3 промежуточного состояния i_3 .

Интересно также обсудить случай, когда промежуточное состояние i_3 находится вдали от резонанса. Типичный двухзонный процесс, изображенный на фиг. 1.2, *в* имеет вершину, которой соответствует матричный элемент вида [1.59]

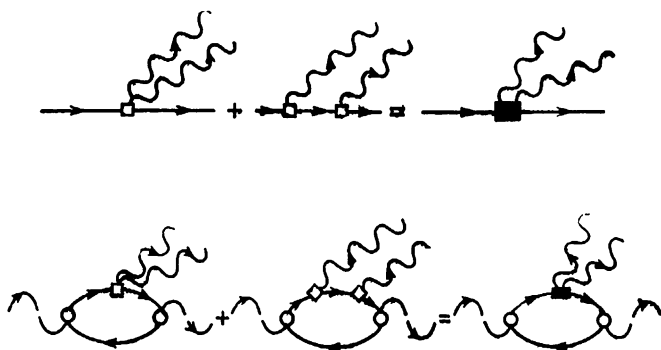
$$\langle i_1 | \nabla^2 V | i_1 \rangle, \quad (1.6)$$

где V — потенциал внутрикристаллического поля. Эквивалентный ($i_1 \equiv i_2$) процесс, представленный на фиг. 1.2, *б* с нерезонансным промежуточным состоянием i_3 , можно изобразить такой же диаграммой, что и на фиг. 1.2, *в*, лишь с заменой (1.6) приближенным выражением

$$\frac{\langle i_1 | \nabla V | i_3 \rangle \langle i_3 | \nabla V | i_1 \rangle}{E_1 - E_3}, \quad (1.7)$$

где E_3 — энергия промежуточного состояния. Сумма выражений (1.6) и (1.7) является квадратичным членом разложения в степенной ряд изменения энергии E_1 как функции смещения атома. Для изолированного атома эта сумма обращается в нуль вследствие трансляционной инвариантности. Однако выражение (1.6) может достигать очень большого значения ($\sim 10^6$ эВ для смещений порядка постоянной решетки) [1.58, 1.59, 1.101], которое должно точно компенсироваться выражением (1.7). Такая точная взаимная компенсация нарушается в твердых телах вследствие связывания, и эта сумма уменьшается до величины порядка 10^3 эВ. Эти довольно большие значения «эффективных» констант электрон-фононного взаимодействия можно понять, если попытаться представить «одетую» вершину электрон-двухфононного взаимодействия так, как это показано на фиг. 1.3. Таким образом, процессы, представленные на фиг. 1.2, *в* и на фиг. 1.2, *б* с промежуточным состоянием i_3 , вдали от резонанса неразличимы и должны быть объединены, как это показано на фиг. 1.3.

Тщательные квантовомеханические расчеты матричного элемента (1.6) с использованием метода ортогонализированных плоских волн (ОПВ) для s -состояний зоны проводимости полупроводников с тетраэдрической координацией атомов в кристаллической решетке [1.102] дают величины порядка 10^6 эВ аналогично величинам, найденным для соответствующих свободных атомов [1.58]. Однако расчеты методом псевдопотенциала дают совершенно неправильные значения, порядка 10 эВ [1.58]. Непригодность теории псевдофункции — псевдопотенциала для расчета матричных элементов ∇^2 обсуждалась в работе Линчуна [1.103]. Например, для s -состояний эта несостоятельность теории обусловлена сильной расходимостью величины $\nabla^2 V$ вблизи атомного остова, который дает основной вклад в (1.6) и, следовательно, не может быть хорошо представлена теорией псевдопотенциала. Тем не менее теория псевдопотенциала



Фиг. 1.3. Перенормировка вершины электрон-двухфононного взаимодействия для включения нерезонансных повторяющихся электрон-однофононных процессов.

Слагаемые соответствуют выражениям (1.6) и (1.7).

адекватно описывает энергии состояний в зоне проводимости и в валентной зоне, а также влияние возмущений на эти состояния. Следовательно, можно предположить, что расчет методом псевдопотенциала должен в точности дать сумму (1.6) и (1.7), т. е. перенормированную константу электрон-двухфононного взаимодействия. Недавно это предположение было подтверждено машинным расчетом [1.104].

Следует также отметить, что Свенсон и Марадудин [1.80] при вычислении Γ_{25} -компоненты тензора комбинационного рассеяния первого порядка для кремния рассчитали тензор диэлектрической проницаемости ϵ для нескольких значений амплитуды колебания u [см. (1.2)]. Эти расчеты показали необычно сильную нелинейность компонент тензора диэлектрической проницаемости ϵ как функции u — факт, напоминающий о больших значениях констант электрон-двухфононного взаимодействия. Подгонка расчетов Свенсона и Марадудина с помощью квадратичного многочлена по u дает отношение констант электрон-двухфононного взаимодействия к константам электрон-однофононного взаимодействия, находящееся в приемлемом согласии с экспериментом [1.105].

Несмотря на достигнутые в последнее время успехи и возросший интерес к двухфононным спектрам твердых тел, мы решили не включать в данную книгу главу, посвященную исключительно этой теме. Прежде всего этому препятствует объем книги. Кроме того, достижения как в теории, так и в измерении двухфононных спектров настолько велики, что написать в данный момент исчерпывающую обзорную статью почти невозможно.

Как уже упоминалось в п. 1.4.1, рассеяние, обусловленное внутризонным фрëлиховским взаимодействием, вблизи резонанса очень велико. Будучи «запрещенным» для одного LO -фонона, оно может быть даже сильнее, чем соответствующие разрешенные однофононные процессы в полярных материалах. Ранее в этом разделе мы упоминали о том, что *разрешенное* рассеяние с участием двух LO -фононов, обусловленное фрëлиховским взаимодействием, может также быть весьма сильным [1.100]. Часто очень близко к резонансу наблюдаются многофононные процессы, вероятно, обусловленные внутризонным фрëлиховским взаимодействием. Рассеяние с участием $9LO$ -фононов наблюдалось в CdS [1.106]. Теория этих процессов, обусловленных внутризонным фрëлиховским взаимодействием, дана недавно в работе Цайера [1.107].

1.4.3. Горячая люминесценция

Частотный диапазон, в котором выполнено большинство экспериментов по резонансному комбинационному рассеянию, простирается обычно по обе стороны от значения резонансной энергии. Поскольку падающие фотоны поглощаются, в этом диапазоне имеют место *реальные* (не виртуальные) электронные переходы. Эти переходы могут сопровождаться поглощением или излучением фононов. Часто возникает вопрос, действительно ли наблюдаемое рассеяние обусловлено резонансным комбинационным рассеянием света (РКРС) или так называемой горячей люминесценцией (ГЛ) *реально* возбужденных носителей, сопровождающейся испусканием или поглощением одного или более фононов. Более фундаментальным может быть вопрос, имеется ли какое-либо различие между этими двумя процессами и можно ли дать критерий для их различия. Используя «золотое правило», Клейн [1.108] пришел к заключению, что комбинационное рассеяние и поглощение с последующей люминесценцией с участием фононов являются действительно неразличимыми процессами. Однако Шен [1.109] произвел расчет, основанный на формализме матрицы плотности [1.100]. Этот расчет приводит к более тонкой трактовке релаксации или энергетического уширения (обусловленного действием случайных полей, т. е. произвольных процессов рассеяния). В выражении для вероятности рассеяния появляются два члена. Один из них пропорционален числу электронов в возбужденном состоянии n , $\rho_{nn}(0)$, тогда как другой член пропорционален недиагональному элементу матрицы плотности ρ_{if} между основным и конечным состояниями. Этот факт дает естественное формальное различие между ГЛ и РКРС. Члены, пропорциональные концентрации электронов в возбужденном состоянии, определяют ГЛ. Члены, пропорцио-

нальные ρ_{if} , которые представляют прямые процессы независимо от числа возбужденных электронов, определяют РКРС. Это *формальное* различие не всегда ведет к определенному экспериментально различию между ГЛ и РКРС, особенно в стационарном состоянии. Однако при резком прерывании падающего луча РКРС дает всегда мгновенный отклик, тогда как отклик, обусловленный ГЛ, является экспоненциальным, отражая накопление или исчезновение электронов в промежуточном состоянии. Спектральная ширина ГЛ содержит ширины начального и конечного состояний. Следовательно, в нормальном случае широкий фон обусловлен ГЛ, а наложенные пики обусловлены РКРС. Фон люминесценции, особенно вблизи резонанса, часто является препятствием для исследования комбинационного рассеяния. Эту проблему можно устранить, если использовать метод когерентного антистоксова комбинационного рассеяния (КАСКР). В этом методе смешиваются три сильных пучка, два из которых идут от импульсного лазера (с частотой ω_L), а третий (с частотой ω_S) является стоксовым лучом, полученным в процессе комбинационного рассеяния от второго лазера (гл. 7). Результирующий пучок имеет антистоксову частоту

$$\omega_A = 2\omega_L - \omega_S = \omega_L - \Omega, \quad (1.8)$$

где Ω есть частота элементарного возбуждения, генерируемого в стоксовом процессе. Поскольку все пучки когерентны и вследствие закона сохранения волнового вектора излучение наблюдается только вдоль определенных направлений, поэтому его легко отличить от почти изотропной ГЛ. В некоторых случаях время задержки, характеризующее ГЛ, может также помочь разделить эти процессы при использовании коротких лазерных импульсов.

Литература ¹⁾

- 1.1. *Brillouin L.*, Ann. Phys. (Paris), **17**, 88 (1922).
- 1.2. *Smekal A.*, Naturwiss., **11**, 873 (1923).
- 1.3. *Ramon C. V.*, Ind. J. Phys., **2**, 387 (1928).
- 1.4. *Landsberg G., Mandelstam L.*, Naturwiss., **16**, 57 (1928).
- 1.5. *Porto S. P., Wood D. L.*, J. Opt. Soc. Am., **52**, 251 (1962).
- 1.6. Light Scattering Spectra of Solids, ed. Wright G. B., Springer, New York, 1969.
- 1.7. Light Scattering in Solids, ed. by Balkanski M., Flammarion Sciences, Paris, 1971.
- 1.8*. Light Scattering in Solids, eds. Balkanski M., Leite R. C. C., Porto S. P. S., Flammarion Sciences, Paris, 1976.
- 1.9. The Raman Effect, ed. by Anderson A., M. Dekker, Inc., New York, 1973, vol., I and II. (Имеется перевод: Применение спектров комбинационного рассеяния, ред. А. Андерсен, изд-во «Мир», 1977.)

¹⁾ Литература, отмеченная звездочкой, добавлена редактором перевода.

- 1.10. *Mooradian A.*, в книге: *Advances in Solid State Physics*, Vol. 9, Pergamon-Vieweg, Oxford, Braunschweig, 1969, p. 74.
- 1.11. *Brandmüller J.*, *Naturwiss.*, **54**, 3 (1967).
- 1.12. *Сущинский М. М.*, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, изд-во «Наука», 1969.
- 1.13. *Birman J. L.*, в книге: *Encyclopedia of Physics*, Flugge S., ed., Vol. XXV/2b, ed. Genzel L., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1974. (Имеется перевод: Дж. Бирман, Пространственная симметрия и оптические свойства твердых тел, изд-во «Мир», 1978.)
- 1.14. *Cardona M.*, в книге: *Proceedings of the 12th Intern. Conf. Physics of Semiconductors*, Stuttgart 1974, ed. Pilkhun M. H., Teubner B. G., Stuttgart, 1974, p. 1351.
- 1.15. *Raman C. V.*, *Proc. Ind. Acad. Sci. Sec.*, **A44**, 99 (1956).
- 1.16. *Poulet H., Mathieu J. P.*, *Ann. Phys. (Paris)*, **9**, 543 (1964).
- 1.17. *Damen T. C., Porto S. P. S., Tell B.*, *Phys. Rev.*, **142**, 570 (1966).
- 1.18. *Tell B., Damen T. C., Porto S. P. S.*, *Phys. Rev.*, **144**, 771 (1966).
- 1.19. *Mooradian A., Wraght G. B.*, *Solid State Commun.*, **4**, 431 (1966).
- 1.20. *Parker J. H., Jr., Feldman D. W., Ashkin M.*, *Phys. Rev.*, **155**, 712 (1967).
- 1.21. *Russell J. P.*, *Appl. Phys. Letters*, **6**, 223 (1965).
- 1.22. *Sandercock J. R.*, *Phys. Rev. Letters*, **28**, 237 (1972).
- 1.23. *Henry C. M., Hopfield J. J.*, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 964 (1965).
- 1.24. *Rasetti F.*, *Nature*, **127**, 626 (1931).
- 1.25. *Krishnan R. S.*, *Proc. Ind. Acad. Sci.*, **19**, 216 (1944).
- 1.26. *Smith H. M.*, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A241**, 14 (1948); *Born M., Bradburn M.*, *Proc. Roy. Soc.*, **A188**, 161 (1947).
- 1.27. *Mitra S. S.*, *Proc. Phys. Soc. Japan*, **S21**, 61 (1966).
- 1.28. *Temple P. A., Hathaway C. E.*, *Phys. Rev.*, **B7**, 3685 (1973).
- 1.29. *Weinstein B. A., Cardona M.*, *Phys. Rev.*, **B7**, 2545 (1973).
- 1.30. *Smith J. E. Jr., Brodsky M. H., Crowder B. L., Nathan M. I., Pinczuk A.*, *Phys. Rev. Letters*, **26**, 642 (1971).
- 1.31. *Hart T. R., Aggrawal R. L., Lax B.*, *Phys. Rev.*, **1**, 638 (1970).
- 1.32. *Cerdeira F., Cardona M.*, *Phys. Rev.*, **B5**, 1440 (1970).
- 1.33. *Cerdeira F., Fjeldly T. A., Cardona M.*, *Phys. Rev.*, **9**, 4344 (1974).
- 1.34. *Feldman D. W., Ashkin M., Parker J. H.*, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 1209 (1966).
- 1.35. *Cerdeira F., Buchenauer C. J., Pollak F. H., Cardona M.*, *Phys. Rev.*, **5**, 580 (1972).
- 1.36. *Brafman O., Mitra S. S.*, в книге: *Light Scattering in Solids*, ed. Balkanski M., Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 284.
- 1.37. *Anastassakis E., Filler A., Burslein E.*, в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. Wright G. B., Springer, New York, 1969, p. 421.
- 1.38. *Evans D. J., Ushioda S., McMullen J. D.*, *Phys. Rev. Letters*, **31**, 369 (1973).
- 1.39. *Cardona M.*, *Surface Sci.*, **37**, 100 (1973).
- 1.40. *Leite R. C. C., Porto S. P. S.*, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 10 (1966).
- 1.41. *Ralston J. M., Wadsack R. L., Chang R. K.*, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 814 (1970).
- 1.42. *Yu P. Y., Cardona M.*, *J. Phys. Chem. Sol.*, **34**, 29 (1973).
- 1.43. *Garrod D. K., Bray R.*, *Phys. Rev.*, **B6**, 1314 (1972).
- 1.44. *Scott J. F., Damen T. C., Leite R. C. C., Silfvast W. T.*, *Solid State Comm.*, **7**, 953 (1969).
- 1.45. *Pinczuk A., Burstein E.*, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1073 (1968).
- 1.46. *Leite R. C., Scott J. F.*, *Phys. Rev. Letters*, **22**, 130 (1969).
- 1.47. *Renucci M. A., Renucci J. B., Cardona M.*, в книге: *Light Scattering in Solids*, ed. Balkanski M., Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 326.
- 1.48. *Dye Lasers*, Ed. Schafer F. P. в книге *Topics in Applied Physics*, Vol. 1, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1973.

- 1.49. *Bell M. I., Tyte R. N., Cardona M.*, Solid State Commun., 13, 1833 (1973).
- 1.50. *Oka Y., Kushida T.*, J. Phys. Soc. Japan, 33, 372 (1972).
- 1.51. *Damen T. C., Shah J.*, Phys. Rev. Letters, 27, 1506 (1971).
- 1.52. *Bell M. I., Tyte R. N.*, Appl. Opt., 13, 1610 (1974).
- 1.53. *Yarborough Y. M.*, Appl. Phys. Letter, 24, 629 (1974).
- 1.54. *Schmidt R. L., McCombe B. D., Cardona M.*, Phys. Rev., B11, 746 (1975).
- 1.55. *Cerdeira F., Dreybrodt W., Cardona M.*, Solid State Commun., 10, 591 (1972).
- 1.56. *Yu P. Y., Shen Y. R.*, Phys. Rev. Letters, 29, 468 (1972).
- 1.57. *Martin R. M., Damen T. C.*, Phys. Rev. Letters, 26, 68 (1971).
- 1.58. *Weinstein B. A., Cardona M.*, Phys. Rev., 8, 2795 (1973).
- 1.59. *Ngai K. L., Johnson E. J.*, Phys. Rev. Letters, 29, 1607 (1972).
- 1.60. *Renucci M. A., Renucci J. B., Zeyher R., Cardona M.*, Phys. Rev., B10, 4309 (1974).
- 1.61. *Compaan A., Cummins H. Z.*, Phys. Rev. Letters, 31, 41 (1973).
- 1.62. *Kline J. S., Masui M., Song J. J., Chang R. K.*, Solid State Commun., 14, 1163 (1974).
- 1.63. *Yu P. Y., Shen Y. R., Petroff Y., Falicov L.*, Phys. Rev. Letters, 30, 283 (1973); *Yu P. Y., Shen Y. P.*, Phys. Rev. Letters, 32, 373 (1974).
- 1.64. *Yu P. Y., Shen Y. P.*, Phys. Rev. Letters, 32, 939 (1974).
- 1.65. *Johnson W. D. Jr., Kaminov I. P.*, Phys. Rev., 188, 1209 (1969).
- 1.66. *Skinner J. G., Nielsen W. G.*, J. Opt. Soc. Am., 58, 113 (1968).
- 1.67. *Cardona M.*, Modulation Spectroscopy, Academic Press, New York, 1969. (Имеется перевод: М. Кардона, Модуляционная спектроскопия, изд-во «Мир», 1972.)
- 1.68. *Anastassakis E., Argyres P. N.*, Phys. Letters, A49, 457 (1974).
- 1.69. *Grimsditch M. H., Ramdas A. K.*, Phys. Rev., B11, 3139 (1975).
- 1.70. *Cardona M., Cerdeira F., Fjeldly T. A.*, Phys. Rev., 10, 3433 (1974).
- 1.71. *Cowley R. A.*, в книге: Light Scattering in Solids, eds. Balkanski M., Leite R. C. C., Porto S. P. S., Flammarion Sciences, Paris, 1976, p. 99.
- 1.72. *Овандер Л. Н.*, Опт. и спектр., 9, 571 (1960).
- 1.73. *Loudon R.*, Advan. Phys., 13, 423 (1964).
- 1.74. *Fleury P. A., Loudon R.*, Phys. Rev., 166, 514 (1968).
- 1.75. *Placzek G.*, в книге: Handbuch der Radiologie, ed. E. Marx, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, 1934, vol. VI. (Имеется перевод: Г. Плачек, Релеевское рассеяние и раман-эффект, Харьков, ГОНТИУ, 1935.)
- 1.76. *Born M., Huang Kun.* Dynamical Theory at Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford, 1956. (Имеется перевод: М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
- 1.77. *Волкенштейн М. В.*, ДАН СССР, 32, 182 (1941).
- 1.78. *Maradudin A. A., Burstein E.*, Phys. Rev., 164, 1081 (1967).
- 1.79. *Go S., Bilz H., Cardona M.*, Phys. Rev. Letters, 34, 580 (1975).
- 1.80. *Swenson L. R., Maradudin A. A.*, Solid State Commun., 8, 859 (1970).
- 1.81. *Cardona M.*, Solid State Commun., 9, 819 (1971).
- 1.82. *Loudon R.*, Proc. Roy. Soc., A275, 218 (1963).
- 1.83. *Loudon R.*, J. Phys., 26, 677 (1965).
- 1.84. *Benadek G. B., Fritsch K.*, Phys. Rev., 149, 647 (1966).
- 1.85. *Гречко Л. Г., Овандер Л. Н.*, ФТТ, 4, 157 (1962).
- 1.86. *Barker A. S., Jr., Loudon R.*, Rev. Mod. Phys., 44, 18 (1972).
- 1.87. *Hon D. T., Faust W. L.*, Appl. Phys., 1, 241 (1973).
- 1.88. *Cowley R. A.*, Advan. Phys., 12, 421 (1963).
- 1.89. *Cowley R. A.*, Proc. Phys. Soc., 84, 281 (1964).
- 1.90. *Martin R. M.*, Phys. Rev., B4, 3676 (1971).
- 1.91. *Gay J. G., Dow J. D., Burstein E., Pinczuk A.*, в книге: Light Scattering in Solids, ed. Balkanski M., Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 33.

- 1.92. *Pinczuk A., Burstein E.*, Proc. 10th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass., 1970 (US Atomic Energy Commission, 1970), p. 727.
- 1.93. *Ganguly A. K., Birman J. L.*, Phys. Rev., **162**, 806 (1967).
- 1.94. *Bendow B., Birman J. L.*, Phys. Rev., **B1**, 1678 (1970).
- 1.95. *Zeyher R., Ting C. S., Birman J. L.*, Phys. Rev., **B10**, 1725 (1974).
- 1.96. *Brenig W., Zeyher R., Birman J. L.*, Phys. Rev., **B6**, 3617 (1972).
- 1.97. *Cowley R. A.*, J. Phys., **26**, 659 (1965).
- 1.98. *Alben R., Smith J. E. Jr., Brodsky M. H., Weaire D.*, Phys. Rev. Letters, **30**, 1141 (1973).
- 1.99. *Kunc K.*, Ann. Phys. (Paris), **8**, 319 (1973).
- 1.100. *Zeyher R.*, Phys. Rev., **B9**, 4439 (1974).
- 1.101. *Lin-Chung P. J., Ngai K. L.*, Phys. Rev. Letters, **29**, 1610 (1972).
- 1.102. *Ivey J.*, Phys. Rev., **B10**, 2480 (1974).
- 1.103. *Lin-Chung P. J.*, Phys. Rev., **B8**, 4043 (1973).
- 1.104. *Zeyher R. M.*, в книге: Light Scattering in Solids, eds. Balkanski M., Leite R. C. C., Porto S. P. S., Flammarion Sciences, Paris, 1976.
- 1.105. *Zeyher R., Go S., Cardona M.*, в печати.
- 1.106. *Scott J. F.*, Phys. Rev., **2**, 1209 (1970).
- 1.107. *Zeyher R.*, Solid State Commun., **16**, 49 (1975).
- 1.108. *Klein M. V.*, Phys. Rev., **8**, 919 (1973).
- 1.109. *Shen Y. R.*, Phys. Rev., **9**, 622 (1974).
- 1.110. *Bloembergen N.*, Nonlinear Optics, Benjamin, New York, 1965. (Имеется перевод: Н. Бломберген, Нелинейная оптика, изд-во «Мир», 1966.)
- 1.111. *Begley R. F., Harvey A. B., Byer R. L.*, Appl. Phys. Letters, **25**, 387 (1972).
- 1.112. *Hudson B. S.*, J. Chem. Phys., **61**, 5461 (1974).

2. Основы неупругого рассеяния света в полупроводниках и диэлектриках

А. Пинзак¹⁾, Е. Бурштейн²⁾

За последнее десятилетие спектроскопия неупругого рассеяния света превратилась в один из наиболее мощных и широко используемых оптических методов для изучения свойств низкочастотных элементарных возбуждений в твердых телах. До некоторой степени это явилось следствием доступности лазеров в качестве источников возбуждения и усовершенствованных спектрометров, оснащенных соответствующей электронной аппаратурой для регистрации слабых спектров рассеянного света. Рассеяние элементарными возбуждениями наблюдалось в непрозрачных твердых телах, включая металлы и полупроводники с малой шириной запрещенной зоны, а также в прозрачных кристаллах. Совсем недавно с помощью методов регистрации спектров, использующих вычислительные машины, стало возможным регистрировать чрезвычайно слабые спектры рассеяния.

С помощью неупругого рассеяния света наблюдалась большая группа элементарных возбуждений в кристаллах. К этой группе относятся акустические и оптические фононы, поверхностные и объемные поляритоны, магноны, возбуждения электронного газа (плазмоны и одночастичные возбуждения электронов), а также электронные и колебательные возбуждения изолированных ионов в кристаллах.

Для процессов рассеяния света одним из наиболее важных правил отбора является закон сохранения волнового вектора. Так как волновой вектор света значительно меньше волнового вектора, соответствующего границе зоны Бриллюэна, то неупругое рассеяние света первого порядка (в котором участвует один квант низкочастотного возбуждения кристалла) позволяет исследовать возбуждения только вблизи центра зоны Бриллюэна. Это является одним из основных ограничений метода.

¹⁾ *Pinczuk Aron*, Comisión Nacional de Energía Atómica, Dpto. de Instrumentación, Argentina.

²⁾ *Burstein Elias*, University of Pennsylvania, Department of Physics, Philadelphia, USA.

Для низкочастотных возбуждений в центре зоны Бриллюэна с помощью рассеяния света можно относительно простым и прямым способом определить энергию, время жизни и свойства симметрии этих возбуждений. Если целью исследования является определение дисперсионных зависимостей возбуждений, то результаты, получаемые с помощью комбинационного рассеяния света, можно рассматривать как дополнение к данным, полученным из экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов. При этом необходимо отметить, что рассеяние второго порядка магнонами и оптическими фононами используется для определения двухмаглонной и двухфононной плотностей состояний. Кроме того, в экспериментах по рассеянию света, индуцированному дефектами, определялась однофононная плотность состояний. Эти и подобные данные после значительной аналитической обработки могут быть использованы для определения свойств возбуждений вдали от центра зоны Бриллюэна.

Как и в случае излучения света, возможны *спонтанное* комбинационное рассеяние света и *вынужденное* рассеяние, которое происходит с участием уже рассеянных фотонов. В настоящее время хорошо установлен тот факт, что неупругое рассеяние света обусловлено пространственными и временными флуктуациями *электронных* вкладов, которые связаны с элементарными возбуждениями, в поляризуемость кристалла. В случае рассеяния света коллективными возбуждениями, например колебаниями решетки, такие флуктуации являются следствием модуляции электронной поляризуемости.

Пространственные и временные флуктуации определяют электронную поляризуемость *перехода*. При микроскопическом описании электронная поляризуемость *перехода* пропорциональна матричным элементам, которые характеризуют переходы, сопровождаемые уничтожением падающего фотона, рождением рассеянного фотона и рождением или уничтожением квантов элементарных возбуждений кристалла. В случае рассеяния света коллективными возбуждениями электронную поляризуемость *перехода* можно записать в виде разложения в ряд по степеням нормальных координат колебаний. Коэффициенты в этом разложении являются *тензорами комбинационного рассеяния* коллективных возбуждений, которые описывают смешивание электрических полей падающих и рассеянных фотонов с нормальными модами кристалла. В случае полярных мод тензоры комбинационного рассеяния связаны с тензорными коэффициентами, которые описывают нелинейную электронную поляризуемость кристалла. Кроме того, когда энергии падающих фотонов находятся в резонансе с междузонными электронными переходами, частотная зависимость интенсивности линий комбинационного

рассеяния света отражает особенности, аналогичные тем, которые наблюдаются в модуляционной спектроскопии для междузонных электронных переходов в оптической области спектра. Эти аспекты комбинационного рассеяния расширяют возможности метода в том смысле, что комбинационное рассеяние света можно также использовать и для получения данных о нелинейной оптической поляризуемости, а также об энергетической зонной структуре кристалла.

В этой главе мы преследуем две цели. Одна из них — дать описание основных механизмов комбинационного рассеяния света и другая — обсудить свойства тензоров комбинационного рассеяния первого порядка для коллективных возбуждений немагнитных полупроводников (колебания решетки и плазмоны). Мы рассмотрим выражения для поперечного сечения рассеяния, кинематику и правила отбора для процессов неупругого рассеяния. Поперечное сечение рассеяния записывается через электронную поляризуемость *перехода*. Обсуждаются также условия, при которых выполняется закон сохранения волнового вектора. Этот аспект кинематики процесса рассеяния света в непрозрачных кристаллах и в средах с нарушенной трансляционной симметрией необходимо рассматривать особенно тщательно. Далее рассматривается комбинационное рассеяние первого порядка колебаниями решетки и плазмонами. Указывается на связь между тензорами комбинационного рассеяния и коэффициентами тензоров, которые описывают такие нелинейные эффекты, как смешивание трех волн и линейный электрооптический эффект.

Наконец, в заключительном разделе обсуждается частотная зависимость тензоров комбинационного рассеяния первого порядка оптическими фононами. Показано, что вблизи резонанса с междузонными электронными переходами частотная зависимость тензоров комбинационного рассеяния связана с частотной зависимостью электронной поляризуемости. При обсуждении резонансных эффектов мы уделяем особое внимание вкладам в тензоры комбинационного рассеяния, которые зависят от волнового вектора, а также вкладам, индуцированным внешними или внутренними электрическими полями или деформациями. Такие вклады существенны при резонансном комбинационном рассеянии в полупроводниках. Их исследование представляет интерес по двум причинам. Во-первых, они позволяют наблюдать рассеяние света такими колебаниями, которые, согласно обычным правилам отбора, не активны в комбинационном рассеянии. Во-вторых, исследователь получает мощное дополнительное средство для выяснения механизмов комбинационного рассеяния света в кристаллах.

2.1. Процесс неупругого рассеяния света

2.1.1. Поперечное сечение рассеяния

При неупругом рассеянии света уничтожается квант падающего излучения и рождается квант рассеянного излучения. Такой процесс происходит с рождением (в стоксовом процессе) или уничтожением (в антистоксовом процессе) возбуждения кристалла. Антистоксов процесс может иметь место только в том случае, если кристалл вначале находится в возбужденном состоянии. Рассеяние света может являться результатом взаимодействия световых волн с электрическим или магнитным моментом кристалла. Теоретические оценки, а также результаты экспериментов показали, что даже в случае магнитных возбуждений для процессов рассеяния света, связанных с магнитным моментом электронных переходов кристалла, поперечное сечение рассеяния мало. Матричные элементы, которые входят в выражение для поперечного сечения рассеяния, можно записать через электронную поляризуемость *перехода* [2.1, 2.2]. При обычных экспериментальных условиях имеющие наиболее важное значение вклады в электронную поляризуемость *перехода* обусловлены взаимодействием света с электрическим моментом электронного возбуждения. Недавние расчеты [2.3] показывают, что процессы комбинационного рассеяния света, связанные с взаимодействием света с электрическим моментом ионных возбуждений (ионное комбинационное рассеяние), возможно наблюдать только в том случае, когда падающий свет находится в резонансе с колебательными возбуждениями решетки.

Чтобы вычислить электронную поляризуемость *перехода*, рассмотрим сначала гамильтониан, который описывает взаимодействие электронов, имеющих заряд $-e$ и массу m , с полем излучения, описываемым векторным потенциалом A . Этот гамильтониан записывается в следующем виде [2.4, 2.5]:

$$\mathcal{H}_{ER} = \mathcal{H}_A + \mathcal{H}_{AA}, \quad (2.1)$$

где

$$\mathcal{H}_{AA} = \left(\frac{e^2}{2mc^2} \right) \sum_{\mathbf{k}_1, \omega_1} \sum_{\mathbf{k}_2, \omega_2} N(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) A(\mathbf{k}_1, \omega_1) A^*(\mathbf{k}_2, \omega_2) \quad (2.2)$$

и

$$\mathcal{H}_A = \left(\frac{e}{mc} \right) \sum_{\mathbf{k}_1, \omega_1} \mathbf{p}(-\mathbf{k}_1) \cdot \mathbf{A}(\mathbf{k}_1, \omega_1), \quad (2.3)$$

где $A(\mathbf{k}_1, \omega_1)$ и $A(\mathbf{k}_2, \omega_2)$ — амплитуды фурье-компонент векторных потенциалов для падающих и рассеянных фотонов с волновыми векторами и частотами соответственно (\mathbf{k}_1, ω_1) и (\mathbf{k}_2, ω_2) .

В выражениях (2.2) и (2.3) мы приняли

$$N(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) = \sum_j \exp i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_j, \quad (2.4)$$

$$\mathbf{p}(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) = \sum_j [\exp i(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \cdot \mathbf{r}_j] \mathbf{p}_j, \quad (2.5)$$

где \mathbf{r}_j и \mathbf{p}_j — операторы положения и импульса j -го электрона, $N(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ и $\mathbf{p}(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2)$ — фурье-образы оператора числа частиц и оператора импульса электронов. В теории вторичного квантования амплитуды $\mathbf{A}(\mathbf{k}, \omega)$ линейны по операторам рождения и уничтожения фотона.

Вклад электронов в электронную поляризуемость *перехода* обусловлен двухфотонным процессом, при котором рассеивающая среда через электрон-излучательное взаимодействие уничтожает падающий фотон и рождает рассеянный фотон. Из выражений (2.2) и (2.3) следует, что вычисление электронной поляризуемости *перехода* с помощью теории возмущений, зависящих от времени, необходимо выполнять в первом порядке по \mathcal{H}_{AA} и во втором порядке по \mathcal{H}_A . Матричные элементы $\mu\nu$ -компоненты оператора тензора электронной поляризуемости *перехода* можно записать следующим образом [2.5]:

$$\begin{aligned} \langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle = & \left(\frac{e^2}{m^2 \omega^2 V} \right) \left\{ -m \langle f | N(-\mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_2) | i \rangle + \right. \\ & + \sum_b \left[\frac{\langle f | p_\mu(\mathbf{k}_2) | b \rangle \langle b | p_\nu(-\mathbf{k}_1) | i \rangle}{E_b - E_i - \hbar\omega_1} + \right. \\ & \left. \left. + \frac{\langle f | p_\nu(-\mathbf{k}_1) | b \rangle \langle b | p_\mu(\mathbf{k}_2) | i \rangle}{E_b - E_i + \hbar\omega_2} \right] \right\}, \quad (2.6) \end{aligned}$$

где $|i\rangle$, $|f\rangle$ и $|b\rangle$ — начальные, конечные и промежуточные многочастичные состояния кристалла с энергиями E_i , E_f и E_b и V — рассеивающий объем. Чтобы вычислить матричные элементы в выражении (2.6), необходимо разделить в этих многочастичных состояниях кристалла ионные и электронные движения, а также электронные одночастичные и коллективные координаты. Это проводится с использованием соответственно адиабатического приближения и приближения случайных фаз (ПСФ). Оператор $\langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle$ — тензор второго ранга. Его отличные от нуля компоненты определяются свойствами симметрии собственных состояний $|i\rangle$, $|f\rangle$ и $|b\rangle$. При $\omega_1 = \omega_2$ начальные и конечные состояния кристалла обязательно одинаковы. В этом случае оператор тензора $\langle i | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle$, как следует из выражения (2.6), тождествен электроннои поляризуемости кристалла [2.6]. Эта поляризуемость описывает *линейную оптику* кристалла для света с частотой значительно большей, чем частоты оптических фононов.

В этом случае возможно только упругое (релеевское) рассеяние. Такое рассеяние имеет место в несовершенных кристаллах, состоящих из случайно распределенных рассеивающих блоков [2.1].

Дифференциальное поперечное сечение для спонтанного рассеяния света определяется с помощью матричных элементов оператора поляризуемости *перехода* и, согласно [2.5], равно

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \left(\frac{\omega_2}{c}\right)^2 \frac{\omega_2}{\omega_1} V^2 \sum_{i,f} P(E_i) \delta\left(\frac{E_i - E_f}{\hbar} - \omega\right) |\hat{e}_2 \cdot \delta\chi \cdot \hat{e}_1|^2, \quad (2.7)$$

где $P(E_i)$ — (зависящая от температуры) вероятность нахождения кристалла в начальном состоянии; $\delta\chi$ — тензор второго ранга с компонентами

$$(\delta\chi)_{\mu\nu} = \langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle; \quad (2.8)$$

\hat{e}_1 и \hat{e}_2 — единичные векторы поляризации для падающих и рассеянных фотонов и

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 \quad (2.9)$$

есть частота рассеивающего возбуждения. Кроме того, удобно ввести еще волновой вектор рассеивающего возбуждения

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2. \quad (2.10)$$

Из выражения (2.6) следует, что в системе с трансляционной симметрией поляризуемость *перехода* является функцией волнового вектора рассеивающего возбуждения \mathbf{k} .

Лоудон [2.7] описал явление рассеяния света на основе эффективности рассеяния света. Связь эффективности рассеяния с дифференциальным поперечным сечением дается выражением

$$S = \frac{\omega_1}{A\omega_2} \left[\int \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} \right) d\omega_2 \right] \Delta\Omega, \quad (2.11)$$

где $\Delta\Omega$ — телесный угол, ограничиваемый спектрометром, A — освещаемая площадь кристалла. Величины A и V определяют длину рассеяния

$$L = \frac{V}{A}. \quad (2.12)$$

Во многих важных случаях можно дать удовлетворительное описание поперечного сечения неупругого рассеяния света без использования детальных свойств промежуточных состояний кристалла, содержащихся в выражении (2.6). Для этих случаев выражение (2.7) удобно переписать в другой форме, не включающей в явном виде промежуточные состояния. Такое выра-

жение, полученное из (2.7) стандартным математическим методом [2.5], имеет вид

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \left(\frac{\omega_2}{c}\right)^4 \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{V^2}{2\pi} \int dt \exp(i\omega t) \langle i | \delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t) \delta\chi_{12}(\mathbf{k}, 0) | i \rangle_T, \quad (2.13)$$

$\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t) = \hat{e}_2 \cdot \delta\mathbf{x}(\mathbf{k}, t) \cdot \hat{e}_1$ — оператор поляризуемости *перехода* кристалла в представлении Гейзенберга; $\langle \dots \rangle_T$ обозначает температурное усреднение по всему ансамблю промежуточных состояний кристалла.

Выражение (2.13) можно использовать для определения макроскопического значения поляризуемости *перехода*. Как уже указывалось выше, для $|i\rangle = |f\rangle$ поляризуемость *перехода* становится идентичной электронной поляризуемости среды. Чтобы найти макроскопическое значение $\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t)$ для $|i\rangle \neq |f\rangle$, полезно сравнить выражение (2.13) с выражением для поперечного сечения рассеяния света флуктуациями электронной поляризуемости диэлектрической среды, определенным в классической электромагнитной теории [2.8, 2.9]. Таким методом найдено, что $\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t)$ можно связать с пространственными и временными флуктуациями электронного вклада в поляризуемость среды. В действительности $\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t)$ можно записать как

$$\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t) = \frac{1}{V} \int \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \Delta\chi_{12}(\mathbf{r}, t) d^3r, \quad (2.14)$$

где $\Delta\chi_{12}(\mathbf{r}, t)$ представляет собой флуктуации электронной поляризуемости. Кроме того, из уравнений Максвелла можно показать, что источником рассеянного поля является электрический момент единицы объема, определяемый следующим образом:

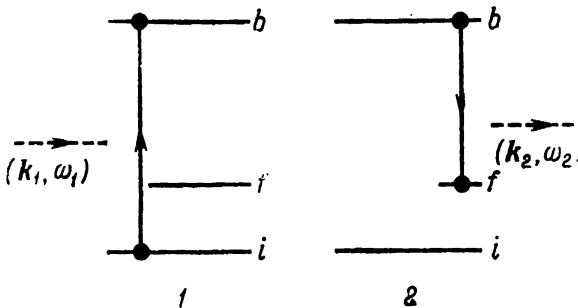
$$\mathbf{M}_2(\mathbf{r}, t) = \Delta\chi_{12}(\mathbf{r}, t) \mathbf{E}_1(\mathbf{r}, t), \quad (2.15)$$

где $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$ — электрическое поле падающей волны внутри кристалла.

Теперь рассмотрим первый член в правой части выражения (2.6), содержащий взаимодействие \mathcal{H}_{AA} в первом порядке. Этот член описывает рассеяние света элементарными возбуждениями, которые вызываются флуктуациями плотности электронного заряда. Используя выражение (2.13), их вклад в сечение рассеяния можно записать в виде [2.5, 2.10]

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2} = \frac{\omega_2}{\omega_1} r_0^2 (\hat{e}_2 \cdot \hat{e}_1)^2 \frac{1}{2\pi} V^2 \int d\omega \exp(i\omega t) \langle i | \rho(-\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) | i \rangle_T, \quad (2.16)$$

где $r_0 = (e^2/mc^2)$ — классический радиус электрона и $\rho(-\mathbf{k}, t) = N(-\mathbf{k}, t)/V$ — флуктуация плотности электронного заряда, связанная с этим возбуждением. Корреляционная функция плот-



Фиг. 2.1. Схематическое описание переходов, характеризующих вклад \mathcal{H}_A в поляризуемость перехода.

1 и 2 указывают временную последовательность переходов. Пунктирные стрелки соответствуют фотонам. В рассматриваемом процессе первый переход сопровождается уничтожением падающего фотона, а второй — рождением рассеянного фотона.

ности заряда определяется выражением [2.10, 2.11]

$$\int d\omega \exp(i\omega t) \langle i | \rho(-\mathbf{k}, t) \rho(-\mathbf{k}, 0) | i \rangle_T =$$

$$= [\bar{n}(\omega) + 1] V \mathcal{S}(\mathbf{k}, \omega) = [\bar{n}(\omega) + 1] V \left(\frac{\hbar k^2}{4\pi e^2} \right) \text{Im} \frac{1}{\epsilon(\mathbf{k}, \omega)}, \quad (2.17)$$

где $\mathcal{S}(\mathbf{k}, \omega)$ — динамический структурный фактор электронов, $\epsilon(\mathbf{k}, \omega)$ — диэлектрическая функция отклика и

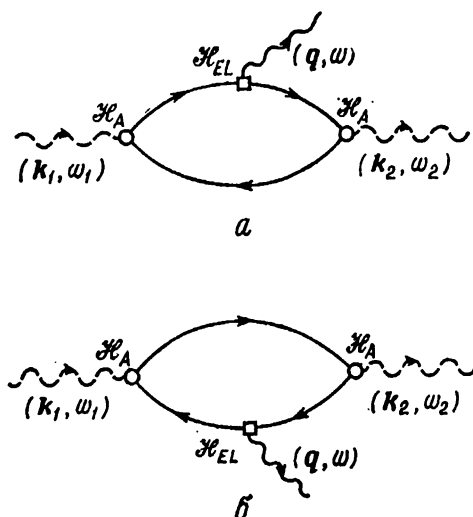
$$\bar{n}(\omega) = 1 / [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]; \quad (2.18)$$

здесь k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура. Среднее число фононов данного типа $\bar{n}(\omega)$ имеет следующее важное свойство [2.12]:

$$[\bar{n}(-\omega) + 1] = -\bar{n}(\omega), \quad (2.18a)$$

откуда следует, что выражения (2.16) и (2.17) описывают как стоксовы, так и антистоксовы процессы [2.12]. Подробно процессы неупругого рассеяния света, связанные с флуктуациями плотности электронного заряда, обсуждаются Клейном в этой книге [2.11].

Неупругое рассеяние света электронными возбуждениями и колебаниями решетки описывается последним членом в выражении (2.6), содержащем электрон-излучательное взаимодействие \mathcal{H}_A во втором порядке. Такие двухступенчатые процессы схематически представлены на фиг. 2.1. Рассеяние света электронными возбуждениями описывается этим членом, когда состояния $|i\rangle$ и $|f\rangle$, рассматриваемые в рамках приближения Борна — Оппенгеймера, имеют одинаковые числа заполнения фононов и различаются только своими электронными состояниями. Таким



Фиг. 2.2. Диаграммы Фейнмана, описывающие расчет в третьем порядке теории возмущений тензора комбинационного рассеяния света колебаниями решетки. При виртуальных переходах промежуточные состояния соответствуют рождению электронно-дырочной пары.

\mathcal{H}_A — электрон-излучательное взаимодействие, \mathcal{H}_{EL} — электрон-решеточное взаимодействие. *a* — вклад электрона, *б* — вклад дырки.

механизмом объясняется рассеяние света всеми типами электронных возбуждений, включая флуктуации спиновой плотности [2.11] и магноны [2.2], при условии, что учтены эффекты, связанные со спин-орбитальным взаимодействием.

Рассеяние света колебаниями решетки, т. е. комбинационное рассеяние, и рассеяние Мандельштама — Бриллюэна описывается последним членом в выражении (2.6), когда состояния $|i\rangle$ и $|f\rangle$, рассматриваемые в рамках приближения Борна — Оппенгеймера, различаются только числами заполнения фононов. Лоудон [2.2] вычислил матричные элементы оператора поляризуемости *перехода* в предположении, что зависящие от времени электрон-решеточные взаимодействия вызывают слабое возмущение электронных волновых функций, а также энергий промежуточных состояний, которые входят в матричные элементы и знаменатели в последнем члене выражения (2.6). В случае процессов рассеяния первого порядка (однофононных процессов) $\langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle$ определяется с помощью зависящей от времени теории возмущений третьего порядка. В этом случае процесс рассеяния, который можно рассматривать как смешивание трех волн, происходит посредством трех электронных переходов, индуцированных фотонами или фононами. Для процесса рассеяния, который описы-

вается фейнмановской диаграммой на фиг. 2.2, имеет место следующая последовательность переходов:

1. В результате поглощения падающего фотона происходит виртуальный электронный переход, соответствующий рождению электронно-дырочной пары.

2. Затем вследствие рождения фонона происходит электронный переход в состояние, соответствующее новой электронно-дырочной паре.

3. Наконец, испускание рассеянного фотона сопровождается возвращением электрона в основное (исходное) электронное состояние.

Переходы 1 и 3 происходят благодаря взаимодействию \mathcal{H}_A , а переход 2 содержит электрон-фононное взаимодействие \mathcal{H}_{EL} . Энергия сохраняется только для всего процесса, в то время как волновой вектор сохраняется для каждого перехода. Диаграммами на фиг. 2.2 также описываются другие процессы, соответствующие взаимодействию (смешиванию) трех волн через нелинейную электронную поляризуемость кристаллов второго порядка [2.13]. Примером является генерация второй гармоники (ГВГ). Расчет коэффициента для ГВГ можно выполнить на основе диаграммы фиг. 2.2 при условии, что \mathcal{H}_{EL} заменяется на \mathcal{H}_A . Фейнмановские диаграммы, описывающие процессы комбинационного рассеяния второго порядка (процессы с участием двух фононов), подробно обсуждаются Лоудоном в работе [2.14].

2.1.2. Кинематика неупругого рассеяния света

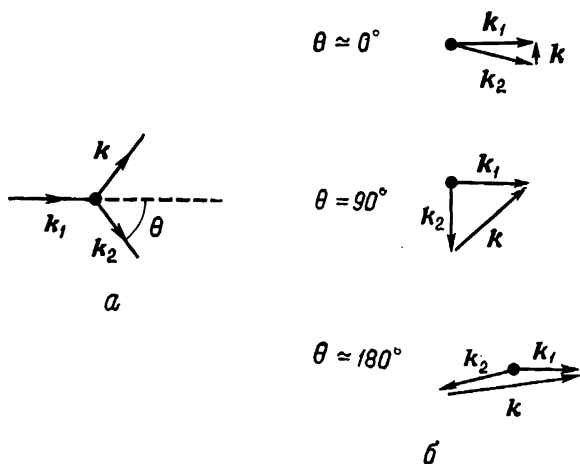
Кинематика неупругого рассеяния света определяется законами сохранения энергии и импульса. Из свойств матричных элементов в выражении (2.6) следует, что в случае среды с *трансляционной симметрией* условия сохранения могут быть выражены через волновые векторы и частоты фотонов и других возбуждений кристалла, участвующих в рассеянии. Для кристаллов, прозрачных для падающего и рассеянного света, с элементарными возбуждениями, имеющими бесконечное время жизни, законы сохранения энергии и импульса можно записать в виде

$$\omega = \omega_1 - \omega_2 = \pm \omega_j, \quad (2.19)$$

$$\mathbf{k} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 = \pm \mathbf{q}_j, \quad (2.20)$$

где ω_j и \mathbf{q}_j — частота и волновой вектор возбуждения кристалла типа j . Знаки плюс и минус соответствуют стоксовым и антистоксовым процессам.

Величина волнового вектора рассеяния определяется конфигурацией рассеяния. Как показано на фиг. 2.3, минимальное значение $|\mathbf{k}| = k$ наблюдается при рассеянии вперед, когда



Фиг. 2.3. Кинематика неупругого рассеяния света (стоксов процесс).

a — определение угла рассеяния θ , *б* — определение величины k для рассеяния вперед, под прямым углом и назад.

$\theta = 0^\circ$, и для изотропной среды определяется следующим образом:

$$k_{\text{мин}} = [\eta(\omega_1)\omega_1 - \eta(\omega_2)\omega_2]/c, \quad (2.21)$$

где $\eta(\omega_1)$ и $\eta(\omega_2)$ — показатели преломления кристалла для падающего и рассеянного света. При $\omega \rightarrow 0$, как, например, в случае фонов-поляритонных мод, $k_{\text{мин}}$ может равняться нулю [2.15]. Максимальное значение $|k|$ наблюдается при рассеянии назад, когда $\theta = 180^\circ$, и определяется следующим образом:

$$k_{\text{макс}} = [\eta(\omega_1)\omega_1 + \eta(\omega_2)\omega_2]/c. \quad (2.22)$$

Из выражений (2.21) и (2.22) следует, что в обычных экспериментах (в видимой или близкой к видимой области спектра) диапазон волновых векторов рассеяния есть

$$0 \leq k \leq 10^6 \text{ см}^{-1}. \quad (2.23)$$

Это означает, что для процессов рассеяния первого порядка доступные значения $|\mathbf{q}_j| = q_j$ при выполнении закона сохранения волнового вектора малы по сравнению с волновым вектором обратной решетки. Тем не менее этот диапазон, который в других случаях трудно доступен, является важным для многих возбуждений. Для процессов высокого порядка волновые векторы отдельных возбуждений \mathbf{q}_j могут принимать значения от нуля до значения волнового вектора обратной решетки, так как

$$\mathbf{k} = \sum_j \mathbf{q}_j. \quad (2.24)$$

Если время жизни возбуждений кристалла сильно ограничено вследствие распада их на другие возбуждения, (2.19) и (2.20) должны быть изменены. Кроме того, условие (2.20) не выполняется в несовершенных кристаллах — в твердых телах, в которых трансляционная симметрия нарушена (твердые растворы, аморфные материалы), и в кристаллах, непрозрачных для падающего и рассеянного света. Закон сохранения волнового вектора может не выполняться в следующих случаях:

1. *Рассеивающая среда не обладает трансляционной симметрией.* Отсутствие трансляционной симметрии приводит к рассеянию колебаниями с $\mathbf{q}_i \neq \mathbf{k}$. Это имеет место в кристаллах с дефектами, в твердых растворах и аморфных материалах. Подробное обсуждение комбинационного рассеяния света аморфными материалами дано Бродским в гл. 5.

2. *Рассеивающий объем мал.* Корден и др. [2.16] отметили, что в этом случае рассеяние света обусловлено возбуждениями, волновые векторы которых находятся в диапазоне $\Delta q \sim 2\pi/d$ (где d — характеристическая длина рассеивающего объема).

3. *Падающие и рассеянные волны затухают внутри рассеивающего объема.* При этих условиях, которые имеют место в металлах и полупроводниках с малой шириной запрещенной зоны, непрозрачных для света, \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 — комплексные величины. Этот случай обсуждался Милсом и др. [2.17] и недавно Цайером и др. [2.18]. Неупругое рассеяние света в данном случае обусловлено возбуждениями, волновые векторы которых находятся в диапазоне

$$\Delta q = \text{Im} \{ \mathbf{k}_1 \} + \text{Im} \{ \mathbf{k}_2 \} \quad (2.25)$$

относительно $\mathbf{q} = \text{Re} \{ \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2 \}$. Эффекты, связанные с неопределенностью волнового вектора, характеризуемой выражением (2.25), недавно обсуждались в работе [2.18] для спектров комбинационного рассеяния полупроводниковых соединений $A^{III}B^V$.

Последний случай заслуживает некоторого дальнейшего рассмотрения в связи с возрастающим интересом к экспериментам по рассеянию света в веществах, которые непрозрачны для падающего света. Чтобы обсудить этот случай, отметим, что выражения (2.7) и (2.13) дают поперечное сечение рассеяния *внутри* кристалла. Чтобы получить выражение для этого поперечного сечения рассеяния, рассмотрим флуктуацию электронной поляризуемости кристалла, обусловленную элементарным возбуждением с хорошо определенным значением волнового вектора \mathbf{q} , которую можно записать в виде

$$\delta\chi_{12}(\mathbf{r}, t) = \delta\chi_{12}(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + \delta\chi_{12}^*(\mathbf{q}, t) \exp(-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}), \quad (2.26)$$

где первый член в правой части описывает стоксов процесс, а второй член — антистоксов процесс. Для стоксова процесса

имеем

$$\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t) = \delta\chi_{12}(\mathbf{q}, t) \left(\frac{1}{V}\right) \int d^3r \exp[i(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{r}]. \quad (2.27)$$

Если \mathbf{k} есть действительное число, то мы получаем выражение

$$\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t) = \delta(\mathbf{q} - \mathbf{k}) \cdot \delta\chi_{12}(\mathbf{q}, t), \quad (2.28)$$

которое приводит к закону сохранения волнового вектора. В рассматриваемом случае непрозрачных кристаллов \mathbf{k} есть комплексное число, и выражение (2.28) принимает вид

$$\delta\chi_{12}(\mathbf{k}, t) = i\delta\chi_{12}(\mathbf{q}, t) \{L[(\mathbf{q} - \text{Re}\{\mathbf{k}\}) - i(\text{Im}\{\mathbf{k}_1\} + \text{Im}\{\mathbf{k}_2\})]\}^{-1}. \quad (2.29)$$

Выражение (2.29) показывает, что $(\text{Im}\{\mathbf{k}_1\} + \text{Im}\{\mathbf{k}_2\})$ характеризует степень несохранения волнового вектора. Подставляя (2.29) в выражение (2.13), получаем следующее выражение для поперечного сечения рассеяния *внутри* кристалла:

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2}\right)_{\text{внутри}} &= \left(\frac{\omega_2}{c}\right)^4 \frac{\omega_2}{\omega_1} \frac{V^2}{2\pi} \times \\ &\times \sum_{\mathbf{q}} \{L^2[(\mathbf{q} - \text{Re}\{\mathbf{k}\})^2 + (\text{Im}\{\mathbf{k}_1\} + \text{Im}\{\mathbf{k}_2\})^2]\}^{-1} \times \\ &\times \int d\omega \exp(i\omega t) \langle i | \delta\chi_{12}(\mathbf{q}, t) \delta\chi_{12}(\mathbf{q}, 0) | i \rangle_T. \end{aligned} \quad (2.30)$$

Несколько измененный вариант лоренцева множителя в выражении (2.30), учитывающего наличие границ, читатель найдет в гл. 6 [выражение (6.20)].

В случае когда поляризуемость *перехода* не зависит от \mathbf{q} , как, например, при обычном комбинационном рассеянии оптическими фононами, выражение (2.30) принимает вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_2}\right)_{\text{внутри}} &= \left(\frac{\omega_2}{c}\right)^4 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \left(\frac{V^2}{2\pi}\right) [L(\text{Im}\{\mathbf{k}_1\} + \text{Im}\{\mathbf{k}_2\})]^{-1} \times \\ &\times \int d\omega \exp(i\omega t) \langle i | \delta\chi_{12}(0, t) \delta\chi_{12}(0, 0) | i \rangle_T. \end{aligned} \quad (2.30a)$$

Из (2.30a) видно, что в случае, когда \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 являются комплексными величинами, закон сохранения волнового вектора не выполняется и, более того, эффективная длина кристалла, которая дает вклад в неупругое рассеяние света, равна $(\text{Im}\{\mathbf{k}_1\} + \text{Im}\{\mathbf{k}_2\})^{-1}$.

Чтобы получить выражение для поперечного сечения рассеяния света *вне* кристалла, необходимо рассмотреть граничные условия у поверхности кристалла. Наиболее общий случай обсуждается в работе [2.17]. Для конфигурации рассеяния назад и в случае, когда векторы поляризации падающего и рассеянного излучений направлены вдоль главных осей кристалла, выраже-

ние для поперечного сечения можно получить из выражения (2.30а), умножив его на коэффициенты пропускания для падающего и рассеянного света. В этом случае выражение для поперечного сечения рассеяния вне кристалла эквивалентно приведенному Лоудоном в работе [2.20]

2.1.3. Правила отбора для рассеяния света

Кроме условий, налагаемых кинематикой процесса рассеяния, имеются и другие требования, определяемые неравенством

$$(\delta\chi)_{\mu\nu} = \langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle \neq 0, \quad (2.31)$$

которое накладывает условия на трансформационные свойства состояний $|i\rangle$ и $|f\rangle$ при операциях симметрии пространственной группы кристалла. Кроме того, для данной пары состояний $|i\rangle$ и $|f\rangle$ условие

$$\hat{e}_1 \cdot \delta\chi \cdot \hat{e}_2 \neq 0 \quad (2.32)$$

определяет правила отбора по поляризации падающего и рассеянного света \hat{e}_1 и \hat{e}_2 соответственно.

Правила отбора, связанные с вкладом электрон-излучательного взаимодействия \mathcal{H}_{AA} , подробно обсуждаются Клейном [2.11]. Мы рассмотрим здесь правила отбора, связанные с вкладом \mathcal{H}_A , определяемым двумя последними членами в правой части выражения (2.6). Эти члены можно разделить на симметричные и антисимметричные компоненты. Если использовать электрическое дипольное приближение, то симметричная часть равна

$$\langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle_S = \frac{e^2}{2m^2\omega_2V} \sum_b \left\{ \left(\frac{1}{E_b - E_i - \hbar\omega_1} + \frac{1}{E_b - E_i + \hbar\omega_2} \right) \times \right. \\ \left. \times [\langle f | p_\mu(\mathbf{k}_2) | b \rangle \langle b | p_\nu(-\mathbf{k}_1) | i \rangle + \langle f | p_\nu(-\mathbf{k}_1) | b \rangle \langle b | p_\mu(\mathbf{k}_2) | i \rangle] \right\} \quad (2.33)$$

и антисимметричная часть

$$\langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle_A = \left(\frac{e^2}{2m^2\omega_2V} \right) \sum_b \left\{ \left(\frac{1}{E_b - E_i - \hbar\omega_1} - \frac{1}{E_b - E_i + \hbar\omega_2} \right) \times \right. \\ \left. \times [\langle f | p_\mu(\mathbf{k}_2) | b \rangle \langle b | p_\nu(-\mathbf{k}_1) | i \rangle - \langle f | p_\nu(-\mathbf{k}_1) | b \rangle \langle b | p_\mu(\mathbf{k}_2) | i \rangle] \right\}. \quad (2.34)$$

Из выражения (2.34) следует, что антисимметричная часть поляризуемости *перехода* стремится к нулю, когда энергии фотонов находятся вдали от резонанса с энергиями переходов в промежуточные состояния кристалла ($E_b - E_i \gg \hbar\omega_1$).

Стандартные правила отбора для комбинационного рассеяния оптическими фононами (в случае *разрешенного* по симмет-

рии рассеяния) получаются тогда, когда вклады этих мод в электронную поляризуемость перехода не зависят от q (или k). Для *разрешенного* перехода условия, при которых выполняется соотношение (2.31), будут определяться только свойствами преобразования волновых функций начального и конечного состояний под действием операций симметрии точечной группы кристалла. На языке теории групп условие того, что процесс рассеяния *разрешен*, можно записать в виде [2.22]

$$\Gamma_l \times \Gamma_{\mu\nu} \supset A_1, \quad (2.35)$$

где Γ_l — неприводимое представление точечной группы кристалла, которое отражает симметрию фоновой волновой функции, A_1 — полносимметричное представление точечной группы и $\Gamma_{\mu\nu}$ — неприводимое представление, которое описывает свойства симметрии $\mu\nu$ -й компоненты тензора второго ранга. Некоторые общие свойства *разрешенных* компонент тензора рассеяния непосредственно выводятся из выражения (2.35). Например, в кристаллах с центром инверсии неприводимое представление $\Gamma_{\mu\nu}$ является четным, в то время как неприводимое представление Γ_l для оптических фононов с $q \approx 0$ может быть как четным, так и нечетным в зависимости от структуры кристалла и от рассматриваемой фоновой ветви. Из выражения (2.35) следует, что в кристаллах с центром инверсии только четные фононы будут активны в разрешенном комбинационном рассеянии света.

Было показано, что в случае оптических фононов, нормальные координаты которых преобразуются подобно полярным векторам или полярным тензорам, оператор $\langle f | \delta\chi_{\mu\nu} | i \rangle_A$ будет иметь небольшую величину и он может иметь место только в результате небольшого различия в частотах падающего и рассеянного света [2.14]. Форма симметричной части тензоров поляризуемости *перехода* для *разрешенного* рассеяния оптическими фононами с $q \approx 0$ табулирована для всех кристаллических классов Лоудоном в работе [2.14]. Овандер [2.22], Марадундин и Валлис [2.3] рассмотрели как симметричные, так и антисимметричные части. Следует отметить, что некоторые кристаллы имеют оптические фононы с $q \approx 0$, нормальные координаты которых преобразуются подобно аксиальным векторам, для которых тензор поляризуемости *перехода* является чисто антисимметричным. К таким фононам относятся A_2 -моды в Se, Te и кварце.

Учет членов, зависящих от q во вкладе оптических фононов в поляризуемость *перехода*, приводит к правилам отбора, которые отличаются от правил отбора для *разрешенного* рассеяния. По этой причине спектры, соответствующие этим членам, называют спектрами, полученными при *запрещенном* рассеянии. Члены, зависящие от q в выражении для поляризуемости перехода,

обусловлены зависимостью от волнового вектора матричных элементов и резонансных знаменателей в выражениях (2.33) и (2.34). Правила отбора, которые отличаются от правил отбора для разрешенного рассеяния, получены и для процессов комбинационного рассеяния при наличии внешних воздействий (обычно внешнего электрического поля или механической деформации). Комбинационное рассеяние, обусловленное внешними воздействиями, относится к категории *морфических эффектов*. Зависимость от волнового вектора и морфические эффекты в комбинационном рассеянии [2.23, 2.24] обсуждаются далее в разд. 2.2 и 2.3.

2.2. Комбинационное рассеяние света коллективными возбуждениями в полупроводниках и диэлектриках

Немагнитными коллективными возбуждениями полупроводников и диэлектриков, участвующими в комбинационном рассеянии света, являются колебания решетки (оптические и акустические фононы) и плазменные волны (плазмоны) электронного газа полупроводников с малой шириной запрещенной зоны или легированных полупроводников. К ним относятся также связанные фотон- TO -фононные моды (поляритоны) и связанные фонон-плазмонные моды. В этом разделе мы обсудим процессы неупругого рассеяния света первого порядка, происходящие с участием этой группы элементарных возбуждений.

2.2.1. Микроскопическая формулировка

Квантовомеханическое выражение для поляризуемости *перехода* при комбинационном рассеянии света и при рассеянии Мандельштама — Бриллюэна первого порядка получается из расчетов по теории возмущений третьего порядка, зависящих от времени, для процессов, представленных на диаграммах фиг. 2.2. Плазмоны дают дополнительный вклад, обусловленный электронизлучательным взаимодействием \mathcal{H}_{AA} и представленный выражениями (2.16) и (2.17). Этот вклад в дальнейшем подробно обсуждается Клейном в гл. 4 [2.11].

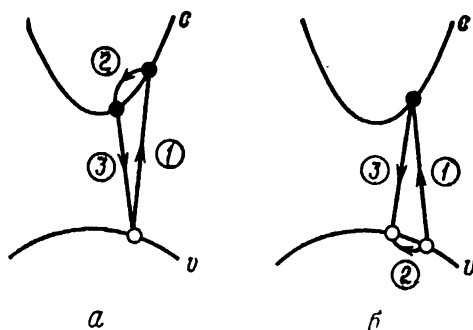
Виртуальными промежуточными электронными возбуждениями кристалла, используемыми при вычислении поляризуемости *перехода*, являются состояния электронно-дырочных пар. Если движения электронов и дырок для промежуточных электронных возбуждений не связаны кулоновским взаимодействием (экситонные эффекты отсутствуют), то можно разделить вклады электронов и дырок в поляризуемость *перехода*, как это было

представлено на фиг. 2.2. Процессы, описываемые этими диаграммами и происходящие с рождением и уничтожением трех квантов, могут протекать в любой временной последовательности. Следовательно, каждая диаграмма на фиг. 2.2 представляет вклад шести членов в поляризуемость *перехода* первого порядка, которую можно записать в виде [2.7]

$$\begin{aligned}
 \langle \delta\chi_{\mu\nu} \rangle &= \langle \bar{n} \pm 1 | \delta\chi_{\mu\nu} | \bar{n} \rangle = \\
 &= \left(\frac{e^2}{m^2 \omega_2^2 V} \right) \sum_{\alpha\beta} \left\{ \langle 0 | \rho_{\mu}(\mathbf{k}_2) | \beta \rangle \langle \beta, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL} | \alpha, \bar{n} \rangle \times \right. \\
 &\times \frac{\langle \alpha | \rho_{\nu}(-\mathbf{k}_1) | 0 \rangle}{(E_{\beta} - \hbar\omega_2)(E_{\alpha} - \hbar\omega_1)} + \langle 0 | \rho_{\nu}(-\mathbf{k}_1) | \beta \rangle \langle \beta, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL} | \alpha, \bar{n} \rangle \times \\
 &\times \frac{\langle \alpha | \rho_{\mu}(\mathbf{k}_2) | 0 \rangle}{(E_{\beta} + \hbar\omega_1)(E_{\alpha} + \hbar\omega_2)} + \langle 0 | \rho_{\mu}(\mathbf{k}_2) | \beta \rangle \langle \beta | \rho_{\nu}(-\mathbf{k}_1) | \alpha \rangle \times \\
 &\times \frac{\langle \alpha, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL} | 0, \bar{n} \rangle}{(E_{\beta} - \hbar\omega_2)(E_{\alpha} + \hbar\omega)} + \langle 0 | \rho_{\nu}(-\mathbf{k}_1) | \beta \rangle \langle \beta | \rho_{\mu}(\mathbf{k}_2) | \alpha \rangle \times \\
 &\times \frac{\langle \alpha, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL} | 0, \bar{n} \rangle}{(E_{\beta} + \hbar\omega_1)(E_{\alpha} + \hbar\omega)} + \langle 0, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL} | \beta, \bar{n} \rangle \times \\
 &\times \frac{\langle \beta | \rho_{\mu}(\mathbf{k}_2) | \alpha \rangle \langle \alpha | \rho_{\nu}(-\mathbf{k}_1) | 0 \rangle}{(E_{\beta} - \hbar\omega)(E_{\alpha} - \hbar\omega_1)} + \langle 0, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL} | \beta, \bar{n} \rangle \times \\
 &\quad \left. \times \frac{\langle \beta | \rho_{\nu}(-\mathbf{k}_1) | \alpha \rangle \langle \alpha | \rho_{\mu}(\mathbf{k}_2) | 0 \rangle}{(E_{\beta} - \hbar\omega)(E_{\alpha} + \hbar\omega_2)} \right\}, \quad (2.36)
 \end{aligned}$$

где $|0\rangle$, $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ — волновые функции одночастичных электронных основных и промежуточных состояний, $|\alpha, \bar{n}\rangle$ — волновые функции кристалла, описываемые в рамках адиабатического приближения (для фононов) и ПСФ (для плазмонов), при которых коллективные возбуждения имеют число заполнения \bar{n} . Шесть членов, которые получаются из диаграммы фиг. 2.2, а, соответствуют процессам, при которых состояния электронно-дырочных пар $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ различаются по состояниям электронов в зоне проводимости. Шесть членов, которые получаются из диаграммы, представленной на фиг. 2.2, б, соответствуют процессам, при которых $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ различаются по состояниям дырок в валентной зоне. $\langle \alpha, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL} | \beta \bar{n} \rangle$ — матричные элементы взаимодействия \mathcal{H}_{EL} электронов с коллективными возбуждениями. Знаки плюс соответствуют стоксовым процессам, а минус — антистоксовым процессам. Временная последовательность уничтожения и рождения квантов, указанная на фиг. 2.2, соответствует первому члену в выражении (2.36).

Выражение для поляризуемости *перехода* первого порядка в случае, когда промежуточные электронно-дырочные парные состояния являются экситонами Ванье, получено Гангули и Бирманом в работе [2.26]. Показано, что для комбинационного рас-



Фиг. 2.4. Схематические диаграммы междузонных и внутризонных переходов, дающих вклад в тензор комбинационного рассеяния, описываемый *двухзонным* членом.

Цифры указывают последовательность электронных переходов; *a* и *б* соответствуют фейнмановским диаграммам, представленным на фиг. 2.2, *a* и *б*, *v* — заполненная валентная зона, *c* — пустая зона проводимости.

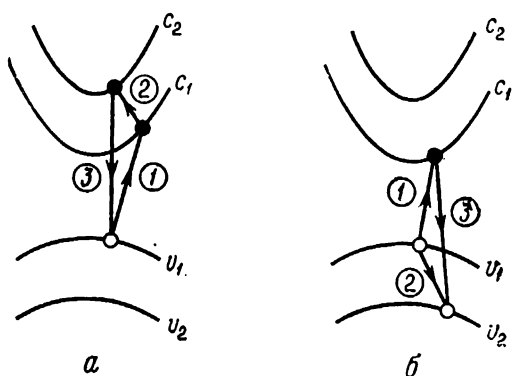
сеяния оптическими фононами выражение для поляризуемости перехода аналогично выражению (2.36), за исключением того, что в этом случае $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ являются экситонными волновыми функциями.

Было отмечено (см. работу [2.15] и ссылки, приведенные в ней), что необходимо рассматривать падающее и рассеянное излучения внутри кристалла как моды связанных фотон-электронных возбуждений (поляритонов). Поляритонная теория неупругого рассеяния света имеет преимущество в том случае, когда частоты излучения близки к резонансу с электронными переходами (резонансное рассеяние Манделъштама — Бриллюэна и резонансное комбинационное рассеяние света). В работе [2.12] было показано, что результаты, полученные с использованием поляритонных представлений для процессов комбинационного рассеяния первого порядка, эквивалентны результатам, полученным с помощью теории зависящих от времени возмущений третьего порядка.

Электронные переходы, рассматриваемые при расчете поляризуемости *перехода* первого порядка, можно описывать диаграммами, представленными на фиг. 2.4 и 2.5 [2.25]. На этих диаграммах мы видим процессы, которые были представлены на фиг. 2.2 для кристаллов с пустыми зонами проводимости и заполненными валентными зонами. Аналогичные диаграммы можно привести и для процессов, содержащих промежуточные экситонные состояния. Временная последовательность трех электронных переходов на фиг. 2.4 и 2.5 всегда одна и та же. Диаграммы на фиг. 2.4 описывают *двухзонные* вклады в $(\delta\chi)_{\nu\nu}$. Аналогично диаграммы, представленные на фиг. 2.5, соответствуют

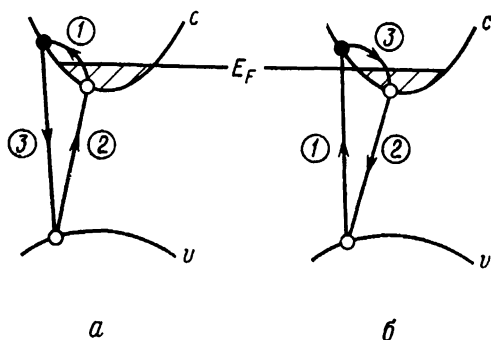
трехзонным вкладом. Такое разделение процесса комбинационного рассеяния на процессы, описываемые двухзонными и трехзонными вкладами, удобно для обсуждения резонансного комбинационного рассеяния, при котором доминирующие вклады в $(\delta\chi)_{\mu\nu}$ соответствуют временной последовательности, представленной на диаграммах фиг. 2.2, и описываются первым членом в правой части выражения (2.36). В этом случае для рассмотрения процессов, описываемых двухзонными вкладами, включаются *внутризонные* матричные элементы \mathcal{H}_{EL} , а для рассмотрения процессов, описываемых трехзонными вкладами, включаются *междузонные* матричные элементы \mathcal{H}_{EL} .

Из диаграмм на фиг. 2.4 и 2.5 также видно, что в случае кристаллов с пустыми зонами проводимости и заполненными валентными зонами начальные и конечные электронные переходы являются обязательно *междузонными*. В том случае, когда в кристаллах имеются свободные носители, как, например, в случае полупроводников или металлов, возможны также начальные и конечные электронные переходы, которые будут *внутризонными* [2.25]. Такой случай для вырожденного полупроводника n -типа показан на диаграммах фиг. 2.6. Следовательно, для кристаллов, содержащих свободные носители, имеются вклады в поляризуемость *перехода*, которые отсутствуют в случае кристаллов с заполненными валентными зонами и пустыми зонами проводимости. Эти дополнительные вклады, которые связаны с флуктуациями плотности заряда электронного газа, являются важными механизмами, обуславливающими рассеяние света плазмонами в полупроводниках [2.25] и фононами в металлах [2.17].



Фиг. 2.5. Схематические диаграммы междузонных и внутризонных переходов, дающих вклад в тензор комбинационного рассеяния, описываемый *трехзонным* членом.

Цифры указывают последовательность электронных переходов; а и б соответствуют фейнмановским диаграммам, представленным на фиг. 2.2, а и б, v_1 и v_2 — заполненные валентные зоны, c_1 и c_2 — пустые зоны проводимости.



Фиг. 2.6. Схематические диаграммы дополнительных междузонных и внутризонных электронных переходов, дающих вклад в тензор комбинационного рассеяния для полупроводников n -типа.

E_F — положение уровня Ферми. Цифры указывают последовательность переходов.

Прежде чем перейти к подробному обсуждению механизмов рассеяния света колебаниями решетки и плазмонами, полезно кратко указать на возможное проявление зависимости от волнового вектора в выражении (2.36). В п. 2.1.3 мы видели, что *обычные* правила отбора для комбинационного рассеяния света оптическими фононами первого порядка обусловлены членами, *не зависящими* от волнового вектора в $(\delta\chi)_{\mu\nu}$. Анализ происхождения членов, *зависящих* от волнового вектора в выражении (2.36), приведет к более глубокому пониманию свойств поляризуемости перехода и вместе с тем определит условия, при которых будут выполняться обычные правила отбора. В п. 2.1.3 было отмечено, что члены, зависящие от волнового вектора в выражении для поляризуемости перехода, обусловлены зависимостью от волнового вектора матричных элементов импульса электрона и резонансных знаменателей. В случае рассеяния света коллективными возбуждениями зависимость от волнового вектора является также результатом зависимости от волнового вектора матричных элементов \mathcal{H}_{EL} . Зависимость от волнового вектора при резонансном комбинационном рассеянии будет обсуждаться в разд. 2.3 и далее подробно в гл. 3 Мартином и Фаликовым [2.27].

Рассеяние Мандельштама — Бриллюэна акустическими фононами

Чтобы обсудить выражение для поляризуемости *перехода* первого порядка при рассеянии Мандельштама — Бриллюэна, мы должны рассмотреть взаимодействие электронов с акустическими фононами. Для акустического колебания с $q \approx 0$ элект-

рон-решеточное взаимодействие является следствием обусловленной этой модой деформации, компоненты которой определяются следующим образом:

$$S_{\lambda\gamma} = \nabla_{\lambda}\omega_{\gamma} = iq_{\lambda}\omega_{\gamma}, \quad (2.37)$$

где q_{λ} — компоненты волнового вектора фонона и ω_{γ} — компоненты нормальной координаты упругого колебания. В кристаллах без центра инверсии и в кристаллах с центром инверсии, атомы которых расположены не в центре симметрии (подобно полупроводникам со структурой алмаза), деформация S будет сопровождаться оптическим или относительным смещением атомов из положения равновесия u , и в кристаллах, обладающих пьезоэлектрическим эффектом, будет возникать макроскопическое электрическое поле \mathcal{E} [2.28]. Это приведет к электрон-решеточному взаимодействию, которое характерно для оптических фононов с $q \approx 0$. Мы рассматриваем здесь взаимодействие электронов с акустическими фононами, обусловленное $S_{\lambda\gamma}$ (при u и \mathcal{E} , равных нулю), матричные элементы которого можно выразить через деформационные потенциалы. Для рассеяния первого порядка матричные элементы определяются следующим образом [2.7]:

$$\langle \alpha, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL}^D | \beta, \bar{n} \rangle = (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_{\lambda\gamma} D_{\lambda\gamma}^{(\text{ак})}(\alpha, \beta) \bar{S}_{\lambda\gamma}, \quad (2.38)$$

где $D_{\lambda\gamma}^{(\text{ак})}(\alpha, \beta)$ — деформационные потенциалы упругой деформации и

$$\bar{S}_{\lambda\gamma} = iq_{\lambda} \hat{\xi}_{\gamma} \left(\frac{\hbar}{2\rho V \omega_q} \right)^{1/2} \quad (2.39)$$

есть амплитуда деформации, обусловленная акустическим колебанием с частотой ω_q в среде с плотностью ρ , $\hat{\xi}_{\lambda}$ — компоненты единичного вектора поляризации упругого колебания.

Поляризуемость *перехода* первого порядка, обусловленная деформацией $S_{\lambda\gamma}$, связанной с акустическим фононом, можно получить путем подстановки (2.38) в (2.36). Ясно, что можно записать выражение

$$(\delta\chi_{\mu\nu})_{\text{ак}} = (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_{\lambda\gamma} f_{\mu\nu\lambda\gamma}(\omega_1, \omega_q) \bar{S}_{\lambda\gamma}, \quad (2.40)$$

где $f_{\mu\nu\lambda\gamma}$, как это будет показано далее, связано с упругооптическим тензором. Чтобы найти физическое значение $f_{\mu\nu\lambda\gamma}$ и $(\delta\chi_{\mu\nu})_{\text{ак}}$, которое следует из выражений (2.36) — (2.40), отметим, что, поскольку междузонные электронные возбуждения входят в процесс комбинационного рассеяния как промежуточные состояния, можно предположить, что $(\delta\chi_{\mu\nu})_{\text{ак}}$ представляет собой изменение (индуцированное деформацией $S_{\lambda\gamma}$) междузонной по-

ляризуемости кристалла. Выражение для междузонной поляризуемости кристалла имеет вид [2.6]

$$\chi_{\mu\nu}(\omega_1) = \frac{e^2}{m^2\omega_1^2V} \sum_{\alpha} \left\{ \frac{\langle 0 | p_{\mu}(0) | \alpha \rangle \langle \alpha | p_{\nu}(0) | 0 \rangle}{E_{\alpha} - \hbar\omega_1} + \frac{\langle 0 | p_{\nu}(0) | \alpha \rangle \langle \alpha | p_{\mu}(0) | 0 \rangle}{E_{\alpha} + \hbar\omega_1} \right\}. \quad (2.41)$$

В рамках квазистатического приближения предполагается, что фононы действуют (через электрон-фононные взаимодействия) подобно статическим возмущениям электронной зонной структуры кристалла. Такое возмущение вызывает следующие изменения в первом порядке для энергий междузонных переходов и матричных элементов импульса, которые входят в выражение (2.41) [2.7]:

$$\delta E_{\alpha} = - \sum_{\lambda\gamma} D_{\lambda\gamma}^{(ak)}(\alpha, \alpha) \bar{S}_{\lambda\gamma}, \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \delta[\langle 0 | p_{\mu}(0) | \alpha \rangle] &= \\ &= \sum_{\lambda\gamma} \left\{ \sum_{\beta \neq \alpha} \frac{\langle 0 | p_{\mu}(0) | \beta \rangle D_{\lambda\gamma}^{(ak)}(\alpha, \beta)}{E_{\beta} - E_{\alpha}} + \sum_{\beta \neq 0} \frac{\langle 0 | p_{\mu}(0) | \beta \rangle D_{\lambda\gamma}^{(ak)}(0, \beta)}{E_{\beta}} \right\} \bar{S}_{\lambda\gamma}. \end{aligned} \quad (2.43)$$

Энергия δE_{α} соответствует *внутризонным* матричным элементам электрон-фононного взаимодействия, которое имеет место только в *двухзонных* процессах; $\delta[\langle 0 | p_{\mu} | \alpha \rangle]$ содержит междузонные матричные элементы электрон-фононного взаимодействия и может иметь место и в *двухзонных*, и в *трехзонных* процессах. Свойства деформационных потенциалов, которые входят в выражения (2.42) и (2.43) для полупроводников со структурой алмаза и цинковой обманки, обсуждались Кардоной с соавторами в работах [2.29, 2.30].

Из выражений (2.36), (2.41) и (2.43) следует, что в рамках квазистатического приближения мы имеем

$$f_{\mu\nu\lambda\gamma}(\omega_1, \omega_q) \approx f_{\mu\nu\lambda\gamma}(\omega_1, 0) = \left(\frac{\partial \chi_{\mu\nu}(\omega_1)}{\partial S_{\lambda\gamma}} \right)_{\mathbf{u}, \mathcal{E}}, \quad (2.44)$$

где $(\partial \chi_{\mu\nu}(\omega_1) / \partial S_{\lambda\gamma})_{\mathbf{u}, \mathcal{E}}$ — первая производная междузонной поляризуемости по деформации при равных нулю \mathbf{u} и \mathcal{E} . В кристаллах, для которых смещения атомов из положения равновесия, обусловленные $S_{\lambda\gamma}$, равны нулю, $f_{\mu\nu\lambda\gamma}(\omega_1, 0)$ можно также выразить как [2.28]

$$f_{\mu\nu\lambda\gamma}(\omega_1, 0) = - \frac{\eta_{\mu}^2 \eta_{\nu}^2}{4\pi} p_{\mu\nu\lambda\gamma}^{\mathcal{E}}, \quad (2.45)$$

где $p_{\mu\nu\lambda\gamma}^e$ — упругооптические коэффициенты при постоянной напряженности электрического поля, η_μ и η_ν — главные значения показателя преломления соответственно вдоль осей μ и ν .

Как можно предположить, выражение (2.44) указывает на то, что квазистатическое приближение эквивалентно пренебрежению фоновой частотой в выражении (2.36). Условия, при которых данное приближение обоснованно, находятся из непосредственного рассмотрения выражения (2.36). Для трехзонных процессов необходимо выполнение условий

$$\begin{aligned} |E_\alpha - \hbar\omega_1| &\gg \hbar\omega, \\ |E_\beta - \hbar\omega_1| &\gg \hbar\omega. \end{aligned} \quad (2.46)$$

Для двухзонных процессов требуется, чтобы

$$|E_\alpha - \hbar\omega_1| \gg \hbar\omega. \quad (2.47)$$

Условия, определенные выражениями (2.46) и (2.47), вдали от резонанса удовлетворяются для большинства полупроводниковых и диэлектрических кристаллов. Эти неравенства не выполняются при резонансных условиях. Однако они будут выполняться даже и при резонансе, если затухание (уширение, обусловленное временем жизни) электронных переходов значительно больше, чем энергия фонона [2.31]. В данном случае для акустических фононов с $q \approx 0$ величина $\omega = \omega_q$ очень мала и, следовательно, неравенства (2.46) и (2.47) всегда будут удовлетворяться.

Комбинационное рассеяние света оптическими фононами

Лоудон в работе [2.7] отметил, что при вычислениях поляризуемости *перехода* для оптических фононов с $q \approx 0$ необходимо рассмотреть два типа электрон-решеточных взаимодействий. Один из них — *взаимодействие через деформационный потенциал*, обусловленное модуляцией периодического потенциала кристалла относительным смещением атомов при колебаниях решетки. Другой — *фрелиховское взаимодействие* электронов с *продольными* макроскопическими электрическими полями, связанными с колебаниями решетки, активными в поглощении инфракрасного излучения. Связанные *ТО-фонон-фотонные* моды (поляритоны) также сопровождаются макроскопическими *поперечными* электрическими полями, которые связаны с фоновой частью этих мод. Бурштейн и Пинзак отметили в работе [2.25], что эти поля приводят к электрон-поляритонному взаимодействию \mathcal{H}_A .

Макроскопические электрические поля, связанные с оптическими фононами и поляритонами, недавно рассматривались

Милсом и Бурштейном в работе [2.15]. В пренебрежении затуханием мод выражение для компоненты электрического поля вдоль симметричных направлений имеет вид [2.15]

$$\mathcal{E}_\lambda = \left(\frac{4\pi N e^*}{\epsilon_\infty} \right) \left(\frac{\omega_T^2 - \omega^2}{\omega_L^2 - \omega_T^2} \right) u_\lambda, \quad (2.48)$$

где u_λ — λ -компонента нормальной координаты оптического колебания; ω_T и ω_L — частоты TO - и LO -фононов с $q \approx 0$; N — число элементарных ячеек в единице объема; e^* — заряд Борна или поперечный эффективный заряд и ϵ_∞ — высокочастотная диэлектрическая проницаемость. Из уравнения (2.48) видно, что макроскопические электрические поля имеют место для LO -фононов и поляритонов при условии, что для них $\omega \neq \omega_T$. Макроскопические поля в более сложных случаях рассматриваются в работах [2.12, 2.15].

Матричные элементы взаимодействия через деформационный потенциал для стоксовых процессов первого порядка можно записать в виде

$$\langle \alpha, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL}^D | \beta, \bar{n} \rangle = \sum_l D_l^{(\text{опт})}(\alpha, \beta) \langle \bar{n} \pm 1 | u_l | \bar{n} \rangle, \quad (2.49)$$

где $D_l^{(\text{опт})}(\alpha, \beta)$ — деформационные потенциалы смещения атомов от положения равновесия.

Выражение (2.49) можно использовать, когда $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ являются несвязанными состояниями электронно-дырочных пар (2.7) или когда они являются экситоноподобными состояниями, описываемыми в рамках приближения эффективной массы [2.26]. Кроме того, мы имеем [2.15]

$$\langle \bar{n} \pm 1 | u_l | \bar{n} \rangle = (\bar{n} + 1)^{1/2} \hat{\xi}_l \left(\frac{\hbar}{2N\bar{M}\omega_l} \right)^{1/2} = (\bar{n} + 1)^{1/2} \bar{u}_l(\omega_l), \quad (2.50)$$

где \bar{M} — приведенная масса ионов в элементарной ячейке, определяющая частоту оптического фонона ω_l ; $\hat{\xi}_l$ и $\bar{u}_l(\omega_l)$ — собственные векторы и амплитуды нормальной координаты смещения атомов.

Деформационные потенциалы упругой деформации являются тензорами второго ранга и, следовательно, имеют отличные от нуля компоненты для кристаллов всех классов. Ранг тензора деформационных потенциалов смещения атомов из положения равновесия определяется свойствами преобразования нормальной координаты оптического фонона с $q \approx 0$. В кристаллах с центром инверсии деформационные потенциалы $D_l^{(\text{опт})}(\alpha, \beta)$ будут иметь отличные от нуля компоненты только для четных фононов. В случае простых двухатомных кристаллов, таких, как кристаллы со структурой каменной соли и алмаза, компо-

ненты относительного смещения атомов из положения равновесия не всегда преобразуются подобно вектору при операциях симметрии точечной группы [2.32]. Следовательно, четные оптические фононы с $q \approx 0$ (неактивные в поглощении инфракрасного излучения) в кристаллах со структурой алмаза активны в комбинационном рассеянии. С другой стороны, нечетные оптические фононы (активные в поглощении инфракрасного излучения) в кристаллах со структурой каменной соли не имеют линейных деформационных потенциалов и, следовательно, неактивны в комбинационном рассеянии света. Аналогичные аргументы позволяют сделать заключение, что оптические фононы с $q \approx 0$ в кристаллах без центра инверсии со структурой цинковой обманки активны и в поглощении инфракрасного излучения, и в комбинационном рассеянии света.

Выражение для поляризуемости *перехода* первого порядка для оптических фононов с $q \approx 0$, содержащее взаимодействие через оптический деформационный потенциал, получается путем подстановки (2.50) в (2.36). Мы находим, что

$$(\delta\chi_{\mu\nu})_u = (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_l a_{\mu\nu l}(\omega_l, \omega, \mathbf{q}) \bar{u}_l(\omega_l), \quad (2.51)$$

где $a_{\mu\nu l}(\omega_l, \omega, \mathbf{q})$ — тензор комбинационного рассеяния света, обусловленного *смещением атомов* из положения равновесия. Возмущение электронной зонной структуры кристалла оптическими фононами в рамках квазистатического приближения определяется выражениями, аналогичными (2.42) и (2.43). Следовательно, в рамках квазистатического приближения при $q \approx 0$ можно написать

$$a_{\mu\nu l}(\omega_l, \omega, \mathbf{q}) = a_{\mu\nu l}(\omega_l, 0, 0) = \left(\frac{\partial \chi_{\mu\nu}}{\partial u_l} \right)_q, \quad (2.52)$$

где $(\partial \chi_{\mu\nu} / \partial u_l)_q$ — первая производная междузонной поляризуемости по смещению атомов из положения равновесия при оптическом колебании решетки в случае равной нулю напряженности макроскопического электрического поля.

Для вычисления поляризуемости *перехода* первого порядка, связанной с макроскопическими электрическими полями оптических колебаний решетки, необходимо рассмотреть вклады, обусловленные фрёлиховским взаимодействием с продольным полем LO -фононов и \mathcal{H}_A -взаимодействием с поперечными полями поляритонов [2.25]. Кроме того, мы должны рассмотреть случаи, в которых промежуточные электронные возбуждения являются либо несвязанными электронно-дырочными парами, либо дискретными или непрерывными экситонными состояниями.

Рассмотрим первый случай, при котором промежуточными состояниями являются несвязанные электронно-дырочные пары.

Матричный элемент фрёлиховского взаимодействия для стоксовых процессов можно записать в виде [2.25]

$$\langle \alpha, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL}^F | \beta, \bar{n} \rangle = \mp \left(\frac{ie}{q} \right) (\bar{n} + 1)^{1/2} \langle \alpha | \exp(iq \cdot \mathbf{r}) | \beta \rangle \bar{\mathcal{E}}(\omega_L), \quad (2.53)$$

где, как следует из (2.48), амплитуда электрического поля для LO-фононов равна

$$\bar{\mathcal{E}}(\omega_L) = - \frac{4\pi N e^*}{\epsilon_\infty} \bar{u}(\omega_L), \quad (2.54)$$

и $\bar{u}(\omega_L)$ — амплитуда нормальной координаты LO-фонона, определяемая выражением (2.50). Знаки минус и плюс соответствуют вкладам электронов и дырок соответственно. В случае поперечных полей поляритонов матричные элементы взаимодействия \mathcal{H}_A равны [2.25]

$$\langle \alpha, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL}^A | \beta, \bar{n} \rangle = \mp \frac{ie}{m\omega} (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_\lambda \langle \alpha | p_\lambda(\mathbf{q}) | \beta \rangle \bar{\mathcal{E}}_\lambda(\omega), \quad (2.55)$$

где $\bar{\mathcal{E}}_\lambda(\omega)$, рассчитанные с помощью выражений (2.48) и (2.50), являются компонентами амплитуды макроскопического электрического поля поляритона.

В рамках приближения $q \approx 0$ внутризонные члены выражения (2.53), в которых состояния $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ принадлежат одной и той же паре зон, не дают вклад в поляризуемость *перехода* первого порядка, поскольку вклад электронов точно компенсируется вкладом дырок [2.7]. Гамильтон [2.33] отметил, что эти же члены дают конечный вклад при $q \neq 0$. Это следует из зависимости от q величины $\langle \alpha | \exp(iq \cdot \mathbf{r}) | \beta \rangle$ в выражении (2.53) и резонансных знаменателей в выражении (2.36). Можно показать, что в кристаллах со структурой цинковой обманки в рамках приближения $q \approx 0$ внутризонные члены в выражении (2.55) для рассеяния света поляритонами не дают вклад в поляризуемость *перехода* первого порядка. Этот член идентичен членам, связанным с двухзонным вкладом в выражении для нелинейной поляризуемости второго порядка, которые, как известно, обращаются в нуль в кристаллах со структурой цинковой обманки [2.34].

Междузонные члены в выражениях (2.53) и (2.55), в которых состояния $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$ принадлежат дыркам в различных валентных зонах или электронам в различных зонах проводимости, можно записать в виде [2.7, 2.25]

$$\langle \alpha, \bar{n} + 1 | \mathcal{H}_{EL}^F | \beta, \bar{n} \rangle = ie (\bar{n} + 1)^{1/2} \frac{\sum_\lambda \langle \alpha | p_\lambda(0) | \beta \rangle \bar{\mathcal{E}}_\lambda(\omega_L)}{E_\alpha - E_\beta}. \quad (2.56)$$

Суммирование в выражении (2.56) ведется по компонентам продольного электрического поля LO -фононов или по компонентам поперечного электрического поля в случае поляритонов.

Когда промежуточными электронными возбуждениями являются взаимосвязанные электронно-дырочные пары (дискретные или непрерывные экситоны, описываемые в рамках приближения эффективной массы), *междузонный* матричный элемент фрёлиховского взаимодействия между двумя экситонными состояниями α и β , принадлежащими одной и той же паре зон, определяется выражением [2.25]

$$\langle \psi_\alpha, \bar{n} \pm 1 | \mathcal{H}_{EL}^F | \psi_\beta, \bar{n} \rangle = \left(\frac{ie}{q} \right) (\bar{n} + 1)^{1/2} \times \\ \times \langle \psi_\alpha | \exp \left[i \left(\frac{m_h^*}{M} \right) \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \right] - \exp \left[-i \left(\frac{m_e^*}{M} \right) \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} \right] | \psi_\beta \rangle \bar{\mathcal{E}}(\omega_L), \quad (2.57)$$

где m_e^* и m_h^* — эффективные массы электрона в зоне проводимости и дырки в валентной зоне, $M = m_e^* + m_h^*$, $\mathbf{r} = \mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h$ — относительная координата электронно-дырочной пары и $|\psi_\alpha\rangle$ и $|\psi_\beta\rangle$ — экситонные волновые функции. Свойства этого матричного элемента, который аналогично внутризонным членам в выражении (2.53) обращается в нуль при $q \approx 0$, в дальнейшем обсуждаются в гл. 3.

Вклады в поляризуемость *перехода* первого порядка, которые являются следствием макроскопических электрических полей оптических мод, можно разделить на зависящие от q двухзонные члены и не зависящие от q трехзонные члены. В случае LO -фононов член, связанный с двухзонным вкладом и получаемый путем подстановки (2.53) для внутризонного члена в выражение (2.36), можно записать в виде

$$(\delta\chi_{\mu\nu})_g = (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_\lambda b''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, \mathbf{q}) \bar{\mathcal{E}}_\lambda(\omega_L), \quad (2.58)$$

где $b''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, \mathbf{q})$ — *двухзонный* электрооптический тензор комбинационного рассеяния. Этот тензор можно разложить в ряд по степеням q_ν — компонентам волнового вектора фонона. Более того, член, не зависящий от волнового вектора, $b''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, 0)$, равен нулю, и первый отличный от нуля член линеен по q_ν . Последнее очень важно при резонансных условиях [2.27].

Трехзонный вклад, получаемый путем подстановки (2.56) в выражение (2.36), можно записать в виде

$$(\delta\chi'''_{\mu\nu\lambda})_g = (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_\lambda b'''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, 0) \bar{\mathcal{E}}_\lambda(\omega_L), \quad (2.59)$$

где $b''''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, 0)$ — не зависящий от волнового вектора *трехзонный* электрооптический тензор комбинационного рассеяния, который имеет место только в случае кристаллов без центра инверсии. После некоторых преобразований можно показать, что в рамках квазистатического приближения

$$b''''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, 0) \approx b''''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, 0) = \left(\frac{\partial \chi_{\mu\nu}}{\partial \bar{\mathcal{E}}_\lambda} \right)_u. \quad (2.60)$$

Заметим, что $b''''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, q)$ также называется электрооптическим тензором комбинационного рассеяния. Интересно отметить, что линейные по q члены $(\delta\chi''_{\mu\nu})$ и $(\delta\chi''''_{\mu\nu})$ не интерферируют между собой, по крайней мере в области прозрачности кристалла. Это следует из того факта, что члены, описываемые выражением (2.56), вещественны, а члены, линейные по q в выражениях (2.53) и (2.57) для междозонных членов, являются мнимыми, т. е. из того факта, что эти два вклада сдвинуты по фазе на 90° . Для оптических колебаний, активных в поглощении инфракрасного излучения, не зависящие от q вклады в поляризуемость *перехода* первого порядка, которые определяют интенсивности «разрешенного» рассеяния, можно записать в виде

$$\begin{aligned} (\delta\chi_{\mu\nu}) &= (\delta\chi_{\mu\nu})_u + (\delta\chi''''_{\mu\nu})_g = (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_\lambda \left[a_{\mu\nu\lambda} \bar{u}_\lambda(\omega) + b''''_{\mu\nu\lambda} \bar{\mathcal{E}}_\lambda(\omega) \right] = \\ &= (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_\lambda \left[a_{\mu\nu\lambda} + \frac{4\pi N e^*}{\epsilon_\infty} \frac{\omega_T^2 - \omega^2}{(\omega_L^2 - \omega_T^2) b''''_{\mu\nu\lambda}} \right] \bar{u}_\lambda(\omega) = \\ &= (\bar{n} + 1)^{1/2} a^*_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, 0) \bar{u}_\lambda(\omega). \end{aligned} \quad (2.61)$$

Тензор $a^*_{\mu\nu\lambda}$ может быть больше или меньше, чем $a_{\mu\nu\lambda}$, в зависимости от величины и соответствующих знаков вкладов, обусловленных смещением атомов из положения равновесия электрическим полем. Частотная зависимость $a^*_{\mu\nu\lambda}$ подробно обсуждается в работах [2.12] и [2.15]. В случае *разрешенного* рассеяния колебаниями, активными в поглощении инфракрасного излучения, $a^*_{\mu\nu\lambda}$ преобразуется подобно тензору третьего ранга.

Чтобы показать связь между комбинационным рассеянием света и электрооптическим эффектом, удобно переписать выражение (2.61) в следующей форме (для $\omega \neq \omega_T$):

$$\begin{aligned} (\delta\chi_{\mu\nu}) &= (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_\lambda \left[\left(\frac{\epsilon_\infty}{4\pi N e^*} \right) \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{(\omega_T^2 - \omega^2) a_{\mu\nu\lambda} + b''''_{\mu\nu\lambda}} \right] \bar{\mathcal{E}}_\lambda(\omega) = \\ &= (\bar{n} + 1)^{1/2} \sum_\lambda b^*_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, 0) \bar{\mathcal{E}}_\lambda(\omega). \end{aligned} \quad (2.62)$$

Кроме того, из выражения (2.60) имеем [2.2]

$$b_{\mu\nu\lambda}'''(\omega_1, 0) = -\frac{\eta_\mu\eta_\nu}{4\pi} r_{\mu\nu\lambda}'' \quad (2.63)$$

где $r_{\mu\nu\lambda}''$ — тензор линейного электрооптического эффекта для $u = 0$.

Следовательно, тензор $b_{\mu\nu\lambda}^*(\omega_1, 0)$ пропорционален тензору линейного электрооптического эффекта. Отношение

$$C = \frac{e^* a_{\mu\nu\lambda}}{M\omega_T^2 b_{\mu\nu\lambda}'''} \quad (2.64)$$

есть коэффициент Фауста — Генри [2.35], который определяет относительную величину вклада смещения атомов и электрооптического вклада в $a_{\mu\nu\lambda}^*(\omega_1, \omega, 0)$. Величину коэффициента Фауста — Генри можно получить из данных по измерению относительной интенсивности комбинационного рассеяния света поляритонами, *TO*- и *LO*-фононами [2.36, 2.37]. Тензор $b_{\mu\nu\lambda}^*(\omega_1, \omega)$ определяет нелинейное взаимодействие (внутри кристалла) двух электромагнитных волн с частотами ω_1 и ω , в результате чего возникает третья волна с частотой $\omega_2 = \omega_1 \pm \omega$ [2.12, 2.15].

Комбинационное рассеяние света плазмонами

Рассмотрим далее случай кристалла с частично заполненной зоной проводимости или с частично пустой валентной зоной. Подходящим примером является вырожденный полупроводник *n*-типа с носителями заряда только в одной зоне проводимости и с изотропной эффективной массой. Другие случаи, а также вопросы, связанные с многокомпонентной плазмой, рассматриваются Клейном [2.11] в гл. 4. Продольные плазменные волны (плазмоны) вместе с одночастичными возбуждениями образуют элементарные возбуждения электронного газа. В пределе длинных волн плазмоны соответствуют почти однородному отклонению свободных носителей из положения равновесия. Это отклонение создает продольное электрическое поле, компоненты которого равны [2.10]

$$\mathcal{E}_\lambda(\omega_p) = -4\pi n_e e x_\lambda(\omega_p), \quad (2.65)$$

где n_e — плотность носителей заряда, m^* — их эффективная масса, $\omega_p = (4\pi n_e^2 / m^* \epsilon_\infty)^{1/2}$ — плазменная частота и $x_\lambda(\omega_p)$ — компоненты координаты смещения плазмона из положения равновесия [2.10, 2.25]. В случае незатухающих колебаний амплитуда этой нормальной координаты определяется следующим выраже-

нием [2.10]:

$$\bar{x}_\lambda(\omega_p) = \hat{\xi}_\lambda \left(\frac{\hbar}{2m^*n_eV\omega_p} \right)^{1/2}, \quad (2.66)$$

где $\hat{\xi}_\lambda$ — единичный вектор поляризации колебания. В случае изотропной плазмы выражение для флуктуации плотности заряда можно представить в виде

$$\rho_e(\omega_p, \mathbf{q}) = in_e \nabla \mathbf{x}(\omega_p, \mathbf{q}) = in_e e \sum_\lambda q_\lambda x_\lambda(\omega_p, \mathbf{q}). \quad (2.67)$$

Продольное электрическое поле приводит к фрёлиховскому электрон-плазмонному взаимодействию с матричными элементами, подобными матричным элементам LO -фононов с $q \approx 0$. Таким образом, выражения (2.53) и (2.56) для внутризонных и междузонных матричных элементов можно применить к случаю рассеяния плазмонами, если заменить $\mathcal{E}(\omega_L)$ на $\mathcal{E}(\omega_p)$.

Предполагается три отдельных вклада в поляризуемость *перехода* первого порядка для плазмонов. Первый из них обусловлен электрооптическими членами, связанными с $\mathcal{E}_\lambda(\omega_p)$. Этот вклад получается путем замены в выражениях (2.58) и (2.59) $\mathcal{E}_\lambda(\omega_L)$ на $\mathcal{E}_\lambda(\omega_p)$. Второй вклад, включающий электрон-излучательное взаимодействие \mathcal{H}_{AA} , приводит к поперечному сечению рассеяния, определяемому выражениями (2.16) и (2.17). Выражение для этого вклада в поляризуемость *перехода*, обусловленного флуктуациями плотности заряда в плазменной волне, имеет вид

$$(\delta\chi'_{\mu\nu})_0 = -(\bar{n} + 1)^{1/2} \left(\frac{e}{m\omega_1^2} \right) \bar{\rho}_e(\omega_p, \mathbf{q}), \quad (2.68)$$

где $\bar{\rho}_e(\omega_p, \mathbf{q})$ — амплитуда флуктуации плотности заряда в плазменной волне. Третий вклад, который, как упоминалось в п. 2.2.1, отсутствует для диэлектриков, получается из рассмотрения диаграмм на фиг. 2.6. Из этих диаграмм следуют члены двух типов. Одни из них соответствуют случаю, когда первый переход, указанный на фиг. 2.6, а, или последний переход, указанный на фиг. 2.6, б, связан с рождением или уничтожением фотона. Эти члены содержат *внутризонный* матричный элемент \mathcal{H}_A и *междузонный* матричный элемент фрёлиховского электрон-плазмонного взаимодействия. Их вклад будет незначительным [2.25]. Члены другого типа соответствуют случаю, при котором первый переход на фиг. 2.6, а или последний переход на фиг. 2.6, б связан с рождением и уничтожением плазмона. Эти члены содержат *внутризонный* матричный элемент фрёлиховского электрон-плазмонного взаимодействия. Их вклад в поляризуемость *перехода*, также обусловленный флуктуациями плотности заряда носителей, можно записать в следующем виде

[2.25, 2.38]:

$$(\delta\chi''_{\mu\nu})_{\rho} = -(\bar{n} + 1)^{1/2} \left(\frac{e}{m\omega_1^2} \right) \times \\ \times \left[2 \sum_{\alpha} \langle 0 | \rho_{\mu}(0) | \alpha \rangle \langle \alpha | \rho_{\nu}(0) | 0 \rangle \frac{E_{\alpha}}{E_{\alpha}^2 - \hbar^2 \omega_1^2} \right] \bar{\rho}_e(\omega_p, \mathbf{q}). \quad (2.69)$$

Выражения (2.68) и (2.69) можно объединить в одно и получить

$$(\delta\chi_{\mu\nu})_{\rho} = [(\delta\chi'_{\mu\nu})_{\rho} + (\delta\chi''_{\mu\nu})_{\rho}] = (\bar{n} + 1)^{1/2} C_{\mu\nu}(\omega_1) \bar{\rho}_e(\omega_p, \mathbf{q}), \quad (2.70)$$

где $C_{\mu\nu}(\omega_1)$ — тензор комбинационного рассеяния света, обусловленного флуктуациями *плотности заряда*. Из выражений (2.69) — (2.71) видно, что в области прозрачности кристалла тензор $C_{\mu\nu}(\omega_1)$ является вещественным, а $(\delta\chi_{\mu\nu})$ — чисто мнимая величина, линейная по \mathbf{q} . Мак-Уортер и Аржирес [2.38] показали, что в рамках квазистатического приближения $C_{\mu\nu}(\omega_1)$ есть производная электронной поляризуемости по плотности заряда носителей.

Выражение для поляризуемости *перехода* первого порядка, содержащее как вклад, обусловленный электрооптическим механизмом, так и вклад, обусловленный механизмом флуктуации плотности заряда носителей, можно записать в виде

$$(\delta\chi_{\mu\nu})_{\rho l} = (\delta\chi_{\mu\nu})_g + (\delta\chi_{\mu\nu})_{\rho} = (\bar{n} + 1)^{1/2} [b''''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, 0) \bar{\mathcal{E}}_{\lambda}(\omega_p) + \\ + b''''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, \mathbf{q}) \bar{\mathcal{E}}_{\lambda}(\omega_p) + C_{\mu\nu}(\omega_1) \bar{\rho}_e(\omega_p, \mathbf{q})]. \quad (2.71)$$

Члены, линейные по \mathbf{q} в $(\delta\chi''_{\mu\nu})_{\rho}$ и $(\delta\chi_{\mu\nu})_{\rho}$, являются мнимыми. Они могут интерферировать между собой, но не с $(\delta\chi''''_{\mu\nu})_g$, вещественной величиной.

Формы линий в спектре комбинационного рассеяния света

Чтобы обсуждать форму линий в спектре комбинационного рассеяния света, необходимо выразить поляризуемость *перехода* через зависящие от времени операторы нормальных координат коллективных возбуждений. В соответствии с этим запишем выражение для оператора поляризуемости *перехода* в виде

$$\delta\chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, t) = \sum_m R_{\mu\nu m} Q_m(\mathbf{q}, t) + \text{члены высших порядков}, \quad (2.72)$$

где $Q_m(\mathbf{q}, t)$ — обозначение для операторов нормальных координат, а $R_{\mu\nu m}$ представляет собой соответствующий тензор комбинационного рассеяния,

Поперечное сечение комбинационного рассеяния вычисляется путем подстановки (2.72) в (2.28) и (2.13). Мы видим, что поперечное сечение для процесса рассеяния первого порядка пропорционально корреляционной функции

$$A_{mm'}(\mathbf{q}, \omega) = \left(\frac{1}{2} \pi\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) G_{mm'}(\mathbf{q}, t), \quad (2.73)$$

где

$$G_{mm'}(\mathbf{q}, t) = \langle i | Q_m(\mathbf{q}, t) Q_{m'}(\mathbf{q}, 0) | i \rangle_T \quad (2.74)$$

есть зависящая от температуры функция Грина для нормальных координат возбуждений. В отсутствие взаимодействий между различными модами кристалла $Q_m(\mathbf{q}, t)$ являются независимыми переменными и, следовательно, $A_{mm'}(\mathbf{q}, \omega)$ и $G_{mm'}(\mathbf{q}, t)$ равны нулю, кроме случая $m = m'$. Если учесть, что между различными возбуждениями кристалла имеются взаимодействия, то можно получить корреляционные функции и функции Грина, которые будут отличны от нуля для $m \neq m'$. Взаимодействия между различными возбуждениями могут иметь важное значение для формы линий в спектрах комбинационного рассеяния. В частности, если взаимодействие вызывает корреляцию между двумя различными модами, активными в комбинационном рассеянии, то в выражениях для поперечного сечения этих мод будут иметь место интерференционные эффекты.

Для незатухающих возбуждений и в отсутствие взаимодействий между модами выражения для корреляционной функции принимают простую форму

$$A_{mm'}(\mathbf{q}, \omega) = [\bar{n}(\omega) + 1] |\bar{Q}_m(\mathbf{q}, \omega)|^2 [\delta(\omega - \omega_m) - \delta(\omega + \omega_m)], \quad (2.75)$$

где $\bar{Q}_m(\mathbf{q}, \omega)$ — амплитуды нормальных колебаний. Таким образом, как и ожидалось, выражения для поперечного сечения рассеяния, вычисленные с использованием (2.75), для незатухающих колебаний решетки и для плазмонов эквивалентны выражениям для поперечного сечения, полученным ранее.

В случае оптических фононов и поляритонов выражение для оператора поляризуемости *перехода*, данное формулой (2.72), можно записать как обобщение выражения (2.61) в виде

$$\delta\chi_{\mu\nu}(\mathbf{q}, t) = \sum_I a_{\mu\nu I}^*(\omega_1, \omega, \mathbf{q}) u_I(\mathbf{q}, t) + \text{члены высших порядков}, \quad (2.76)$$

где нормальные координаты $u_I(\mathbf{q}, t)$ связаны с флуктуациями смещения атомов из положения равновесия, обусловленными

оптическими фононами, следующим выражением:

$$u_l(\mathbf{r}, t) = \left(\frac{1}{V}\right)^{1/2} \sum_{\mathbf{q}} u_l(\mathbf{q}, t) \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}). \quad (2.77)$$

Кроме того, мы ввели тензор комбинационного рассеяния, который можно записать как

$$a_{\mu\nu l}^*(\omega_1, \omega, \mathbf{q}) = a_{\mu\nu l}^*(\omega_1, \omega, 0) + \delta a_{\mu\nu l}^*(\omega_1, \omega, \mathbf{q}), \quad (2.78)$$

где тензор $a_{\mu\nu l}^*(\omega_1, \omega, 0)$ идентичен тензору комбинационного рассеяния в выражении (2.61), которое описывает «разрешенное» рассеяние оптическими фононами и поляритонами, и $\delta a_{\mu\nu l}^*(\omega_1, \omega, \mathbf{q})$ есть часть тензора комбинационного рассеяния, зависящая от волнового вектора, которая описывает «запрещенное», зависящее от q комбинационное рассеяние оптическими фононами и поляритонами. Ранее было показано, что один из вкладов в $\delta a_{\mu\nu l}^*(\omega_1, \omega, \mathbf{q})$ обусловлен *двухзонными* процессами, содержащими фрёлиховское взаимодействие.

Выражение для поперечного сечения комбинационного рассеяния света оптическими колебаниями решетки получается путем подстановки (2.76) в (2.27) и (2.13). Это приводит к выражению для поперечного сечения в виде ряда, в котором первый член пропорционален корреляционной функции

$$A_{ll'}^{\mu}(\mathbf{q}, \omega) = \left(\frac{1}{2}\pi\right) \int_{-\infty}^{\infty} dt \exp(i\omega t) \langle i | u_l(\mathbf{q}, t) u_{l'}(\mathbf{q}, 0) | i \rangle_T. \quad (2.79)$$

Этот член описывает процессы первого порядка. В случае идеальной гармонической решетки фононы имеют бесконечное время жизни, и $A_{ll'}^{\mu}(\mathbf{q}, \omega)$ принимает форму, данную выражением (2.79), с $|\bar{Q}_m(\mathbf{q}, \omega)| \equiv |\bar{u}_l(\mathbf{q}, \omega)|$. В случае ангармонической решетки Каули [2.39] показал, что полная теория рассеяния первого порядка должна учитывать также члены, обусловленные корреляцией между однофононными и колебательными состояниями кристалла и состояниями более высокого порядка. Колебательные корреляционные функции можно рассчитать методами теории многих тел, используя гамильтониан решетки, который содержит ангармонические члены в выражении для потенциальной энергии. В случае оптических фононов диагональный элемент в (2.79) можно записать в виде [2.40]:

$$A_l^{\mu}(\mathbf{q}, \omega) = (\bar{n} + 1) |\bar{u}_l(\omega_l)|^2 4\omega_l^2 \Pi_{ll}(\mathbf{q}, \omega, T) \times \\ \times (\pi \{[\omega_l^2(\mathbf{q}, \omega, T) - \omega^2]^2 + 4\omega_l^2 \Pi_{ll}^2(\mathbf{q}, \omega, T)\})^{-1}, \quad (2.80)$$

где

$$\omega_l^2(\mathbf{q}, \omega, T) = \omega_l^2(\mathbf{q}) + 2\omega_l(\mathbf{q}) \Pi_{lR}(\mathbf{q}, \omega, T) \quad (2.81)$$

есть зависящая от температуры и от ω перенормированная частота моды; $\omega_l(\mathbf{q})$ — гармоническая частота; Π_{lR} и Π_{lI} являются вещественной и мнимой частями диагональных элементов матрицы собственной энергии. Функция Π_{lI} связана с ангармоническим затуханием моды и определяет ширину линии в спектре комбинационного рассеяния света. Общие выражения для Π_{lR} и Π_{lI} для фононов были получены в работе Марадудина и Фейна [2.40] и для поляритонов — в работах Бенсона и Милса [2.15, 2.41, 2.42]. В теории возмущений низшего порядка вклады в Π_{lI} появляются в результате ангармонических процессов третьего порядка, при которых колебание с частотой $\omega_l(\mathbf{q})$ распадается на два фонона, и для таких процессов должен выполняться закон сохранения волнового вектора.

Во многих случаях наблюдаемую форму линий в спектре комбинационного рассеяния света первого порядка можно описать выражением (2.80), предположив, что Π_{lR} и Π_{lI} зависят от температуры, но не зависят от ω . Сюда относятся, по-видимому, случаи алмаза [2.43], кремния [2.44] и германия [2.45, 2.46]. Относительно слабая температурная зависимость ширины линий комбинационного рассеяния света первого порядка в этих кристаллах была объяснена вкладами третьего порядка в Π_{lI} [2.39, 2.47]. Информация о частотной зависимости Π_{lI} была получена из анализа формы линий комбинационного рассеяния света первого порядка TO -фононами [2.48] и поляритонами [2.49]. В случае кристаллов GaP Ушиода в работе [2.49] отметил, что частотная зависимость Π_{lI} обусловлена распадом оптических колебаний решетки на два акустических фонона из края зоны Бриллюэна. Комбинационное рассеяние света также интенсивно использовалось для изучения «мягких» оптических фононов. Такие моды имеют частоты и ширины, которые сильно зависят от температуры. Обзор работ по спектроскопии мягких оптических мод приведен в работах Уорлока [2.50] и Скотта [2.51].

Недиагональные элементы матрицы корреляционной функции, определяемые выражением (2.79), пропорциональны недиагональным членам матрицы собственной энергии [2.40, 2.52]. Эти члены могут иметь место в том случае, когда моды l и l' принадлежат одному и тому же неприводимому представлению пространственной группы кристалла и связаны между собой некоторым взаимодействием. Недиагональные элементы корреляционных функций приводят к интерференции между вкладами мод l и l' в поляризуемость *перехода*. В этом случае формы линий, наблюдаемых в спектре комбинационного рассеяния света, значительно отклоняются от формы линии затухающего осциллятора, предсказываемой выражением (2.80). Взаимодействие, которое связывает две моды, может, например, являться след-

ствием ангармонических членов в выражении для потенциальной энергии колебания [2.52, 2.53]. Было показано, что взаимодействия, которые приводят к смешиванию мод и интерференционным эффектам, могут также осуществляться посредством макроскопических электрических полей поляритонов [2.42], связанных LO -фонон-плазмонных мод [2.54] и акустических фононов в пьезоэлектрических кристаллах [2.55]. В ангармонических кристаллах однофононные состояния связываются с колебательными состояниями высоких порядков, включающими два или более фононов, посредством кубических и более высокого порядка членов в выражении для потенциальной энергии колебания. В этом случае необходимо рассмотреть интерференционные члены между вкладами первого порядка и более высоких порядков в поляризуемость перехода [2.39, 2.56]. Баркер и Лоудон [2.12] отметили, что в случае оптических фононов и поляритонов $A_i^u(\mathbf{q}, \omega)$ можно вычислить из феноменологических функций отклика. В этом приближении корреляционную функцию можно записать следующим образом (используя теорему Найквиста):

$$A_i^u(\mathbf{q}, \omega) = - \left(\frac{\hbar}{\pi} \right) [\bar{n}(\omega) + 1] \text{Im} \{ T_i(\mathbf{q}, \omega) \}, \quad (2.82)$$

где

$$T_i(\mathbf{q}, \omega) = \frac{\bar{u}_i(\mathbf{q}, \omega)}{F_{\text{внешн}}(\mathbf{q}, \omega)} \quad (2.83)$$

есть функция отклика, которая определяет амплитуды смещения атомов из положения равновесия, создаваемые в кристалле под действием «внешних возмущающих сил» с амплитудой $F_{\text{внешн}}(\mathbf{q}, \omega)$. В случае чисто механических волн, подобных неполярным или TO -фононам, функцию отклика $T_i(\mathbf{q}, \omega)$ можно получить из простого классического уравнения вынужденных колебаний затухающего осциллятора. Для колебаний с $q = 0$ корреляционная функция определяется следующим образом:

$$A_i^u(0, \omega) = (\bar{n} + 1) |\bar{u}_i(\omega)|^2 2\omega_i \omega \gamma_i \{ \pi [(\omega_i^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma_i^2] \}^{-1}, \quad (2.84)$$

где γ_i — феноменологическая константа затухания. При $\omega_i \gg \gamma_i$ выражение (2.84) идентично выражению (2.80) с $\gamma_i = 2\pi\Gamma_i$. При использовании выражения (2.84) необходимо сделать «математическое предположение», что ω_i , как и γ_i , зависит от температуры и частоты.

Баркер и Лоудон в работе [2.12] также обсуждали случаи взаимодействия полярных колебаний с макроскопическими электрическими полями (т. е. поляритонами и LO -фононами) в двухатомных и многоатомных кристаллах. В этих случаях корреляционные функции подобны корреляционным функциям, опреде-

ляемым выражением (2.84). Для LO -фононов A_l^u получается из выражения (2.84), но вместо ω_l нужно подставить ω_L — частоту LO -фононов. В случае поляритонных мод A_l^u получается также из выражения (2.84), но в данном случае вместо ω_l нужно подставить $q^2 c^2 / \epsilon(\omega)$ (где c — скорость света и $\epsilon(\omega)$ — диэлектрическая проницаемость). Кроме того, выражение (2.84) необходимо умножить на функцию, которая определяет *фононную составляющую* моды [2.15]. Хон и Фауст [2.57] подобным образом рассчитали классические функции отклика для связанных LO -фонон-плазмонных мод.

2.2.2. Феноменологическая формулировка

Как отмечалось ранее, комбинационное рассеяние света коллективными возбуждениями можно рассматривать как нелинейное взаимодействие падающих и рассеянных электромагнитных волн с коллективными возбуждениями. Классически эти возбуждения можно трактовать как плоские волны, характеризующиеся частотой ω , волновым вектором \mathbf{q} и амплитудой коллективного возбуждения $Q_m(\mathbf{q}, \omega)$, которые обладают свойствами преобразования возбуждения под действием операций симметрии точечной группы кристалла. В случае оптических фононов Q_m соответствует нормальной координате смещения атомов из положения равновесия, в случае акустических фононов она соответствует нормальной координате упругого колебания и в случае плазмов — нормальной координате отклонения из положения равновесия свободных носителей. В феноменологической трактовке процесса комбинационного рассеяния усредненная по времени и пространству плотность потенциальной энергии среды разлагается в степенной ряд по амплитудам падающих и рассеянных полей $\mathcal{E}_1(\mathbf{k}_1, \omega_1)$ и $\mathcal{E}_2(\mathbf{k}_2, \omega_2)$ и по $Q_m(\mathbf{q}, \omega)$ [2.23]. Вклад нелинейных взаимодействий в плотность энергии определяется следующим образом:

$$\delta\phi = \sum_m \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial Q_m} \right) Q_m \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 + \text{члены высших порядков}, \quad (2.85)$$

где коэффициенты, подобные $(\partial^3 \phi / \partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial Q_m)$, описывают нелинейные оптические эффекты первого порядка, обусловленные коллективными возбуждениями. Заметим, что выражение (2.85) можно переписать в виде

$$\delta\phi = (\delta\chi_{12}) \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 + \text{члены высших порядков}, \quad (2.86)$$

где

$$\delta\chi_{12} = \sum_m \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial Q_m} \right) Q_m = \sum_m R_{12m} Q_m \quad (2.87)$$

есть поляризуемость *перехода*, а R_{12m} , как и в выражении (2.72), являются тензорами комбинационного рассеяния для этих возбуждений.

В общем случае тензоры комбинационного рассеяния R_{12m} асимметричны по векторам поляризаций падающих и рассеянных электромагнитных волн. Если нормальная координата коллективного возбуждения при операциях симметрии преобразуется подобно полярным векторам или полярным тензорам, тензор для комбинационного рассеяния света первого порядка имеет как симметричные, так и антисимметричные части. Однако в квазиклассическом приближении антисимметричная часть обращается в нуль [2.14]. Это следует из того, что асимметрия обусловлена энергетическими знаменателями. Когда нормальная координата коллективного возбуждения преобразуется как аксиальный вектор, как, например, в случае оптических фононов A_2 -симметрии в кристаллах со структурой теллура [2.58], тензор R_{12m} полностью антисимметричен по векторам поляризаций падающих и рассеянных волн. В этом случае в квазиклассическом приближении тензор комбинационного рассеяния не обращается в нуль, поскольку асимметрия обусловлена матричными элементами \mathcal{H}_{EL} -взаимодействия. До сих пор в литературе не сообщалось о наблюдении антисимметричного вклада в не зависящий от волнового вектора тензор комбинационного рассеяния света оптическими фононами.

Заметим, что в пределе $q \rightarrow 0$, $k_1 \rightarrow 0$ и $k_2 \rightarrow 0$ тензоры R_{12m} представляют собой не зависящие от волнового вектора тензоры рассеяния, и их отличные от нуля компоненты можно получить методами теории групп, используя операции симметрии точечной группы кристалла. Например, нормальные координаты активных в комбинационном рассеянии света оптических фононов с $q = 0$ в двухатомных кристаллах с центром инверсии со структурой алмаза (алмаз, кремний, германий, серое олово) преобразуются по неприводимому представлению F_{2g} группы O_h [2.32]. Это представление соответствует симметрии одноосного сжатия, приложенного вдоль направления (111). Следовательно, единственная компонента тензора комбинационного рассеяния первого порядка в кристаллах со структурой алмаза преобразуется подобно элементу тензора четвертого ранга и не обращается в нуль. В двухатомных кристаллах с центром инверсии со структурой каменной соли, в которых оптические фононы F_{1u} -симметрии преобразуются подобно полярному тензору, R_{12m} преобразуется как тензор третьего ранга и обращается в нуль. Таким образом, в таких кристаллах оптические фононы F_{1u} -симметрии не активны в разрешенном комбинационном рассеянии.

Зависимость от волнового вектора и морфические эффекты

Зависимость тензоров комбинационного рассеяния от волнового вектора является результатом пространственного изменения падающих и рассеянных электромагнитных полей и нормальных координат коллективного возбуждения. Чтобы получить явную зависимость тензора комбинационного рассеяния от волнового вектора, плотность энергии разлагается вблизи волнового вектора, равного нулю, в ряд по степеням \mathcal{E}_1 , \mathcal{E}_2 и \mathbf{Q} , их градиентам и пространственным производным высшего порядка [2.23]. Эти градиенты, которые в таком феноменологическом подходе входят как независимые переменные, равны

$$\nabla \mathcal{E}_1 = -ik_1 \mathcal{E}_1, \quad (2.88a)$$

$$\nabla \mathcal{E}_2 = ik_2 \mathcal{E}_2, \quad (2.88б)$$

$$\nabla \mathbf{Q}_m = iq \mathbf{Q}_m \text{ и т. д.} \quad (2.88в)$$

Для первого порядка по q вклад в $\delta\phi$, связанный с рассеянием первого порядка, определяется следующим образом:

$$\delta\phi = \left[\left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial \mathbf{Q}_m} \right) + \left(\frac{iq \partial^3 \phi}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial \mathbf{Q}_m} \right) - \right. \\ \left. - ik_1 \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \nabla \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial \mathbf{Q}_m} \right) + ik_2 \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \nabla \mathcal{E}_2 \partial \mathbf{Q}_m} \right) \right] \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_2 \mathbf{Q}_m. \quad (2.89)$$

В рамках квазистатического приближения имеем $(\partial^3 \phi / d \nabla \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial \mathbf{Q}_m) = (\partial^3 \phi / \partial \mathcal{E}_1 \partial \nabla \mathcal{E}_2 \partial \mathbf{Q}_m)$, и тензор комбинационного рассеяния, линейный по волновому вектору q , определяется как

$$R_{12m} = \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial \mathbf{Q}_m} \right) + iq \left[\left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial \nabla \mathbf{Q}_m} \right) - \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial \nabla \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial \mathbf{Q}_m} \right) \right]. \quad (2.90)$$

Отметим, что в выражении (2.90) члены тензора комбинационного рассеяния, линейно зависящего от волнового вектора, сдвинуты по фазе на 90° относительно членов, не зависящих от волнового вектора, и в результате эти два вклада (всегда предполагается, что плотность потенциальной энергии ϕ вещественна, т. е. мы находимся в области прозрачности) не будут интерферировать. Отметим также, что зависящий от волнового вектора вклад в R_{12m} является результатом или пространственного изменения электромагнитного поля, и/или пространственного изменения нормальной координаты колебания.

Мы уже сталкивались в п. 2.2.1 с двумя случаями, в которых поляризуемость *перехода* имела вклады, обусловленные пространственным изменением нормальной координаты коллективного возбуждения. Это были случаи рассеяния акустическими

фононами, описываемого деформационным потенциалом упругой деформации ∇w , и комбинационного рассеяния плазмонами, обусловленного флуктуациями плотности заряда $n_e \nabla x$.

Вид коэффициентов $(\partial^3 \phi / \partial \nabla \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial Q_m)$ и $(\partial^3 \phi / \partial \mathcal{E}_1 \partial \mathcal{E}_2 \partial \nabla Q_m)$ определяет правила отбора для рассеяния, линейно зависящего от волнового вектора q . Эти коэффициенты соответствуют волновому вектору, равному нулю, и потому их преобразования определяются симметрией точечной группы кристалла. Правила отбора для рассеяния оптическими фононами, линейно зависящего от волнового вектора, подробно обсуждаются в работах [2.23—2.25]. Из рассмотрения второго члена в правой части выражения (2.90) можно сделать заключение, что линейно зависящее от волнового вектора рассеяние имеет место для полярных оптических фононов, которые обычно не активны в комбинационном рассеянии в кристаллах с центром инверсии. Линейно зависящее от волнового вектора рассеяние может иметь место также и для оптических фононов, активных в комбинационном рассеянии в кристаллах без центра инверсии. Тензоры поляризуемости *перехода*, линейно зависящие от волнового вектора, для кубических и гексагональных кристаллов приведены в работе Бурштейна и Пинзака [2.25]. Интенсивность рассеяния, зависящего от волнового вектора, которое появляется в результате нарушения правил отбора в *разрешенном* рассеянии, мала. Однако такое *запрещенное* рассеяние часто удается наблюдать в экспериментах, выполняемых в резонансных условиях [2.27].

Морфические эффекты

Изменения свойств кристалла под влиянием внешнего воздействия, приводящего к понижению его симметрии, называются *морфическими эффектами*. С точки зрения динамики решетки кристалла эти эффекты появляются в результате изменений тензоров, которые описывают свойства кристалла, а также в результате расщеплений вырожденных нормальных мод. Типичными внешними воздействиями являются электрические и магнитные поля и механические напряжения (деформации). Эффекты, подобные морфическим, можно также наблюдать в несовершенных кристаллах, которым присущи внутренние электрические или магнитные поля и механические напряжения. Морфические эффекты при комбинационном рассеянии оптическими фононами феноменологически можно описывать посредством разложения тензоров комбинационного рассеяния в ряд по степеням компонент тензора внешнего воздействия [2.23, 2.24]. В качестве примера рассмотрим случай, при котором таким внешним воздействием является электрическое поле. Тен-

зор комбинационного рассеяния можно записать следующим образом:

$$a_{\mu\nu l}^*(\omega_1, \omega, \mathcal{E}_a) = a_{\mu\nu l}^*(\omega_1, \omega, 0) + \sum_{\eta} \left(\frac{\partial a_{\mu\nu l}^*}{\partial \mathcal{E}_{\eta}} \right) \mathcal{E}_{\eta} + \\ + \text{члены высших порядков,} \quad (2.91)$$

где \mathcal{E}_{η} — компоненты напряженности внешнего электрического поля \mathcal{E}_a . Вид коэффициентов тензора $(\partial a_{\mu\nu l}^* / \partial \mathcal{E}_{\eta})$ определяется точечной симметрией кристалла в отсутствие электрического поля. Поскольку \mathcal{E} и q — векторы, правила отбора для комбинационного рассеяния, индуцированного электрическим полем (линейного по полю), такие же, как и для рассеяния, линейно зависящего от волнового вектора. Таким образом, комбинационное рассеяние, индуцированное электрическим полем, может иметь место как для неактивных в комбинационном рассеянии оптических фононов в кристаллах с центром инверсии, так и для активных в комбинационном рассеянии и инфракрасном поглощении оптических мод в кристаллах без центра инверсии. В кристаллах с центром инверсии оптические фононы, активные в комбинационном рассеянии и неактивные в поглощении инфракрасного излучения, дают вклад в тензор рассеяния, компоненты которого либо квадратично зависят от волнового вектора q , либо квадратично зависят от электрического поля \mathcal{E} , либо содержат члены, линейные по q и \mathcal{E} .

Подобное феноменологическое описание можно дать и для других случаев, в которых внешним воздействием является механическое напряжение (вызывающее однородную деформацию) или магнитное поле [2.24]. Поскольку симметрия этих возмущений является четной, они не будут вызывать комбинационное рассеяние света колебаниями, неактивными в комбинационном рассеянии, в центросимметричных кристаллах.

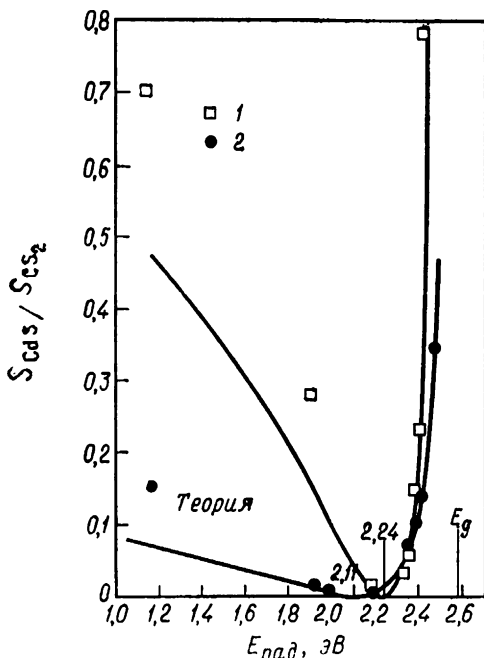
Комбинационное рассеяние света, индуцированное электрическим полем, наблюдалось в параэлектрических кристаллах со структурой перовскита (KTaO_3 и SrTiO_3) [2.50]. В полупроводниковых кристаллах морфические эффекты в спектрах комбинационного рассеяния света первого порядка наблюдались в экспериментах, выполненных в резонансных условиях. Сообщалось об индуцированном электрическим полем рассеянии первого порядка LO -фононами в InSb [2.59] и InAs [2.60], в полупроводниковых соединениях $A^{IV}B^{VI}$ со структурой каменной соли [2.61] и в CdS [2.62]. Об индуцированном одноосной деформацией комбинационном рассеянии света TO - и LO -фононами в InSb сообщалось в работе [2.63] и в InAs — в работе [2.64].

2.3. Частотная зависимость тензоров комбинационного рассеяния света оптическими фонами первого порядка

Зависимость тензоров комбинационного рассеяния света оптическими фонами от частоты падающих фотонов обусловлена резонансными знаменателями в выражении (2.36). Из обсуждения в п. 2.2.1 следует, что эта частотная зависимость определяется суперпозицией всех вкладов от *двухзонных* и *трехзонных* процессов рассеяния со всей зоны Бриллюэна. Трехзонные процессы могут включать прямые или не прямые междузонные электронные переходы с участием фононов. Было найдено, что междузонные переходы с участием фононов имеют важное значение для интенсивности комбинационного рассеяния *второго порядка* в Si, GaP и Cu_2O [2.65, 2.66]. Однако последние экспериментальные данные [2.67] указывают на то, что члены, описывающие переходы с участием фононов, не дают весомого вклада в комбинационное рассеяние *первого порядка*. В случае прямых междузонных переходов частотные зависимости ряда членов, дающих вклад в тензоры комбинационного рассеяния, определяются теми значениями энергии, которым соответствуют критические точки в функции комбинированной плотности состояний для прямых междузонных переходов. Кроме того, вклад от каждой критической точки (или энергетического зазора) можно разделить на два члена, включающих дискретные экситоны и непрерывные состояния электронно-дырочных пар.

2.3.1. Резонансное усиление

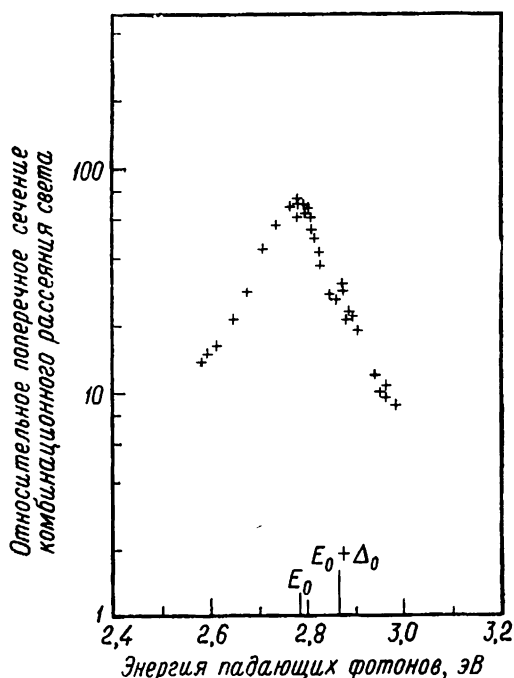
Как видно из уравнения (2.36), резонансное усиление при комбинационном рассеянии первого порядка оптическими фонами должно иметь место в том случае, когда энергии падающих фотонов достаточно близки к энергиям промежуточных электронных возбуждений. Такое резонансное усиление наблюдалось для большой группы полупроводниковых кристаллов при энергиях фотонов, близких к энергии, соответствующей фундаментальному краю поглощения, и к зазорам в области более высоких энергий. Недавно [2.68] также сообщалось о наблюдении резонансного усиления рассеяния для энергий фотонов, близких к энергии запрещенного в электрическом дипольном приближении перехода в желтой экситонной серии в CuO_2 . Дамен и Шах [2.69] нашли, что в кристаллах CdS имеет место значительное резонансное усиление при энергиях падающих фотонов, соответствующих возбуждению экситонов, связанных с примесями.



Фиг. 2.7. Зависимость нормированных интенсивностей комбинационного рассеяния света фононами $A(TO)$ - и $E_1(TO)$ -симметрии в CdS (80 K) от энергии падающих фотонов.

E_g соответствует энергии фундаментального края поглощения. Сплошными линиями представлены теоретические кривые. (По данным Ралстона и др. [2.72].) 1— TO (228 см^{-1}) A_1 ; 2— TO (243 см^{-1}) E_1 .

Частотную зависимость тензора комбинационного рассеяния, связанного со смещением атомов из положения равновесия, можно получить экспериментально путем измерения частотной зависимости интенсивности рассеяния света первого порядка оптическими фононами с $q \approx 0$, колебания которых не вызывают макроскопического электрического поля. Измерения абсолютных интенсивностей рассеяния можно избежать путем сравнения исследуемой интенсивности рассеяния с интенсивностями комбинационного рассеяния эталонной среды, для которой дисперсией при изменении энергии падающих фотонов можно пренебречь. Частотная зависимость интенсивности рассеяния при энергиях, меньших ширины наименьшей запрещенной зоны E_g , измерена для TO -фононов в полупроводниковых соединениях со структурами цинковой обманки и вюрцита, таких, как ZnTe [2.70], ZnSe [2.71], ZnS [2.71], AlSb [2.70], CdS [2.72] и GaP [2.67, 2.73]. Экспериментальные данные для TO -фононов A_1 - и E -симметрии кристаллов CdS представлены на фиг. 2.7. Из-



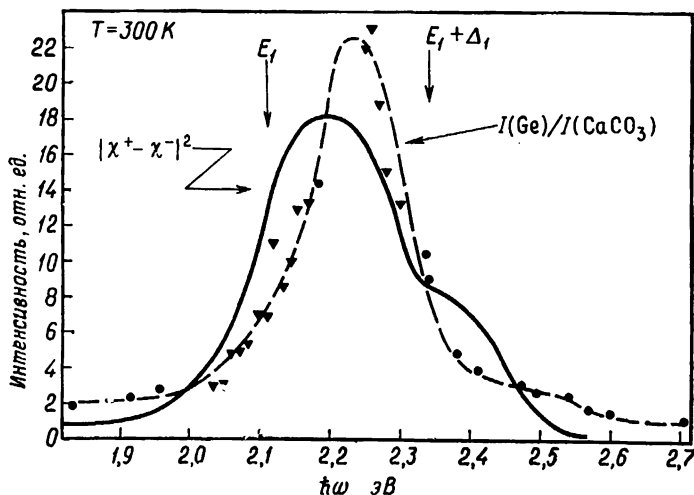
Фиг. 2.8. Зависимость относительного поперечного сечения комбинационного рассеяния света от энергии падающих фотонов для разрешенного рассеяния первого порядка TO -фононами в GAP при комнатной температуре.

Энергии края E_0 и $E_0 + \Delta_0$ указаны на фигуре. (По данным Белла и др. [2.73].)

этого графика видно, что для энергий фотонов, близких к энергии, соответствующей краю E_g , имеет место значительное (резонансное) усиление интенсивности рассеяния. Однако для меньших значений энергии кривая частотной зависимости интенсивности рассеяния имеет минимум. Подобные минимумы наблюдались при исследовании рассеяния света фононами F_2 -симметрии в ZnS [2.71] и при рассеянии неполярными фононами E_2 -симметрии в CdS [2.74]. Эти минимумы интерпретировались как результат взаимной компенсации вкладов в тензор комбинационного рассеяния, обусловленного отклонением атомов из положения равновесия, имеющих при энергии, соответствующей краю E_g , резонансный и нерезонансный характеры. Частотная зависимость интенсивностей линий комбинационного рассеяния света первого порядка TO -фононами с $q \approx 0$ в GaP была недавно приведена в работе Белла и др. [2.73]. Используя лазер на красителях, работающий в импульсном режиме, они получили данные для энергий фотонов в области между E_0 и $E_0 + \Delta_0$. Эти

результаты, представленные на фиг. 2.8, свидетельствуют о том, что усиление при значении энергии, соответствующем ширине зоны, отщепленной вследствие спин-орбитального взаимодействия, $E_0 + \Delta_0$, меньше, чем усиление при энергии, соответствующей краю E_0 .

Частотная зависимость линий комбинационного рассеяния света первого порядка оптическими фононами с $q \approx 0$, колебания которых не сопровождаются возникновением макроскопического электрического поля, была также измерена для энергий фотонов вблизи других критических точек. Для края E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки были опубликованы результаты для оптических фононов в Ge [2.75], а также для TO -фононов в InSb [2.76, 2.78], InAs [2.79, 2.80], InSb_{1-x}As_x [2.79] и GaSb [2.78]. Данные для германия представлены на фиг. 2.9. Одной из наиболее важных особенностей этих результатов является то, что максимумы кривой резонансного усиления имеют место не при значениях энергии, соответствующих критическим точкам, определенным из оптических измерений, а смещены в сторону более высоких энергий. Частотная зависимость интенсивности линий комбинационного рассеяния света первого порядка фононами F_{2g} -симметрии, активными в комбинационном рассеянии и неактивными в поглощении инфракрасного излучения, в полупроводниковых соединениях группы A^{IV}B^{IV} со структурой антифлюорита была приведена



Фиг. 2.9. Зависимость относительной интенсивности комбинационного рассеяния света от энергии падающих фотонов для разрешенного рассеяния первого порядка оптическими фононами в Ge.

Сплошная линия получена с помощью уравнения (2.102) и экспериментальных данных для электронной поляризуемости. (По данным Сердеевы и др. [2.75].)

в работе Анастассакиса и Перри [2.81]. Энергии падающих фотонов соответствовали энергиям вблизи края E_1 .

Частотная зависимость интенсивности линий для *разрешенного* рассеяния LO -фононами для энергий фотонов вблизи E_0 и вблизи энергий в критических точках с большими значениями энергии измерена в ряде полупроводников со структурами цинковой обманки и вюрцита (см., например, работы [2.70—2.72] и [2.77—2.80], а также ссылки, приведенные в этих работах). Найдено, что частотные зависимости интенсивностей для *разрешенных* LO -фононов отличаются от частотных зависимостей интенсивностей для *разрешенных* TO -фононов. Это связано с наличием в выражении для поперечного сечения *разрешенного* рассеяния LO -фононами дополнительного вклада, обусловленного членами, описывающими *трехзонный* вклад в тензор комбинационного рассеяния, связанный с электрооптическим эффектом.

В разд. 2.2 мы показали, что *двухзонный* электрооптический тензор комбинационного рассеяния появляется в результате *запрещенного*, зависящего от волнового вектора рассеяния света LO -фононами. *Запрещенное* рассеяние может также возникать вследствие морфических эффектов, связанных с внутренними или внешними электрическими полями. Имеющиеся экспериментальные данные свидетельствуют о том, что *запрещенное* рассеяние первого порядка LO -фононами в случае совершенных кристаллов наблюдается лишь при резонансных условиях. С другой стороны, зависящее от волнового вектора рассеяние TO -фононами не наблюдалось в «совершенных» кристаллах даже при условиях резонансного усиления. Частотные зависимости интенсивности резонансного *запрещенного* рассеяния LO -фононами, активными и неактивными в комбинационном рассеянии, были измерены в некоторых полупроводниковых кристаллах. *Запрещенное* рассеяние колебаниями, активными в комбинационном рассеянии света, интенсивно изучалось вблизи края E_0 в кристаллах CdS [2.82—2.85], а также в ряде полупроводниковых соединений группы $A^{III}B^V$, включающей $InSb$ [2.76—2.78], $GaSb$ [2.78] и $InAs$ [2.80]. Было установлено, что резонансное усиление интенсивности *запрещенного* рассеяния LO -фононами больше, чем резонансное усиление интенсивности при *разрешенном* рассеянии. О резонансном *запрещенном* рассеянии первого порядка LO -фононами, неактивными в комбинационном рассеянии света, в полупроводниках с центром инверсии группы $A^{II}B^{IV}$ сообщалось в работе [2.86], в Cu_2O — в работах [2.68, 2.87] и в $TlCl$ — в работе [2.88].

Ниже мы рассмотрим выражения для резонансных тензоров комбинационного рассеяния, обусловленных смещением атомов из положения равновесия и электрооптическим эффектом. Наиболее сильная зависимость от частоты фотонов содержится в

первом члене в правой части выражения (2.36) для поляризуемости *перехода* первого порядка. В п. 2.2.1 было отмечено, что этот член соответствует временной последовательности, представленной на диаграммах фиг. 2.2. Для этих диаграмм *двухзонные* члены содержат внутризонные матричные элементы электрон-фононного взаимодействия, в то время как *трехзонные* члены связаны с междузонными матричными элементами. Промежуточные электронные переходы кристалла, которые содержатся в этих членах, схематически представлены на диаграммах фиг. 2.4 и 2.5. Мы рассмотрим вклады от этих членов в тензоры комбинационного рассеяния.

2.3.2. Тензор комбинационного рассеяния, обусловленный смещением атомов

Выражение для тензора комбинационного рассеяния, обусловленного смещением атомов, можно получить из (2.36) и (2.49). Удобной является запись в виде

$$a_{\mu\nu l}(\omega_1, \omega, \mathbf{q}) = \left(\frac{e^2}{mV\omega_2} \right) \sum_{\alpha\beta} \Phi_\alpha(0) \langle 0 | p_\mu(\mathbf{k}_2) | \alpha \rangle \langle \beta | p_\nu(-\mathbf{k}) | 0 \rangle \times \\ \times \Phi_\beta^*(0) D_l^{(\text{опт})}(\alpha, \beta) [(E_\alpha - \hbar\omega_1)(E_\beta - \hbar\omega_2)]^{-1} + B(\omega_1), \quad (2.92)$$

где $\Phi_\alpha(\mathbf{r})$ и $\Phi_\beta(\mathbf{r})$ — огибающие функции, которые описывают динамику промежуточных состояний. При виртуальных переходах в рамках приближения эффективной массы промежуточные состояния соответствуют рождению электронно-дырочной пары [2.6]; $\langle 0 | p_\mu | \alpha \rangle$ и $\langle \beta | p_\nu | 0 \rangle$ — междузонные матричные элементы оператора импульса для перехода из основного электронного состояния в состояния пар $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$; $B(\omega_1)$ описывает менее резонансные или нерезонансные члены.

Резонансные члены, описывающие двухзонный вклад

Не зависящие от волнового вектора члены, описывающие двухзонные вклады, можно вычислить, если использовать дипольное приближение для матричных элементов оператора импульса и рассматривать одну зону проводимости и одну валентную зону. Рассмотрим сначала случай, когда промежуточные состояния образованы не связанными между собой электронами и дырками. В этом случае $\Phi_\alpha(0) = \Phi_\beta(0) = 1$. Таким образом, резонансные вклады в тензор комбинационного рассеяния, описывающие двухзонный вклад для рассеяния, обусловленного

смещением атомов из положения равновесия, равны [2.89]

$$a''_{\mu\nu l}(\omega_1, \omega, 0) = \frac{e^2}{mV\omega_2} \langle c | p_\mu | v \rangle \langle v | p_\nu | c \rangle \times \\ \times \left\{ \sum_{\mathbf{x}} [(E_{\mathbf{x}} - \hbar\omega_1)^{-1} - (E_{\mathbf{x}} - \hbar\omega_2)^{-1}] \times \right. \\ \left. \times [(\hbar\omega + \hbar\mathbf{q} \times \mathbf{v}_v)^{-1} d_i^v + (\hbar\omega + \hbar\mathbf{q} \times \mathbf{v}_c)^{-1} d_i^c] \right\}, \quad (2.93)$$

где $E_{\mathbf{x}}$ — энергии, соответствующие прямым междузонным переходам электрона с волновым вектором \mathbf{x} , и $\langle c | p_\mu | v \rangle$ — междузонный матричный элемент импульса; d_i^c и d_i^v — внутризонные деформационные потенциалы соответственно для зоны проводимости и валентной зоны. Кроме того, $\mathbf{v}_c(\mathbf{x}) = (1/\hbar) \nabla_{\mathbf{x}} E_c(\mathbf{x})$ и $\mathbf{v}_v(\mathbf{x}) = (1/\hbar) \nabla_{\mathbf{x}} E_v(\mathbf{x})$, где $E_c(\mathbf{x})$ и $E_v(\mathbf{x})$ — зависимости энергии от волнового вектора в зоне проводимости и в валентной зоне соответственно. Из выражений (2.41) и (2.92) следует, что в случае *кубических кристаллов* резонансный член в $a''_{\mu\nu l}(\omega_1, \omega, 0)$ можно записать через зависящую от частоты электронную поляризуемость $\chi(\omega_1)$ [2.89]

$$a'' = [\chi(\omega_1) - \chi(\omega_1 - \omega)] \frac{d^c + d^v}{\hbar\omega}. \quad (2.94)$$

Аналогичные выражения можно записать и для компонент $a''_{\mu\nu l}(\omega_1, \omega, 0)$, которые являются диагональными компонентами тензора поляризуемости *перехода* для одноосных и двuosных кристаллов. В квазистатическом пределе имеем

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} a''(\omega_1, \omega, 0) = \frac{d\chi(\omega_1)}{d\omega_1} \frac{d_i^c + d_i^v}{\hbar}. \quad (2.95)$$

Выражения (2.94) и (2.95) указывают на то, что резонансное комбинационное рассеяние первого порядка оптическими фононами с $q \approx 0$ имеет такие же особенности, которые получают в модуляционной спектроскопии при междузонных электронных переходах. В случае комбинационного рассеяния света модуляция междузонных оптических параметров кристалла индуцируется колебаниями решетки. Эту точку зрения высказал Кардона [2.31]. Выражения (2.94) и (2.95) были использованы для получения частотной зависимости интенсивности резонансного комбинационного рассеяния на основании экспериментально полученных данных частотной зависимости диэлектрической проницаемости. Такая методика была использована для активных в комбинационном рассеянии света фононов F_{2g} -симметрии в полупроводниках группы $A^{IV}B^{IV}$ [2.81], а также для случая Se и Te [2.90].

Выражение (2.94) можно использовать также и для вычисления $a''_{\mu\nu l}(\omega_1, \omega, 0)$ на основании теоретических данных для $\chi(\omega_1)$. В том случае, когда промежуточные состояния образованы несвязанными электронно-дырочными парами, мы можем использовать величину $\chi(\omega_1)$, полученную из расчетов на основании модели плотности состояний [2.29, 2.30]. Для критической точки M_0 (которая для обычных полупроводников имеет место у края E_0) можно получить выражение

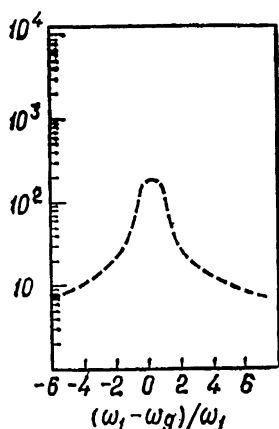
$$\begin{aligned} \chi(\omega_1) &= \left(\frac{1}{8} \pi\right) C_0'' \left(\frac{1}{\omega_g}\right) [2\omega_g^{1/2} - (\omega_1 + \omega_g)^{1/2} - (\omega_g - \omega_1)^{1/2}] = \\ &= \left(\frac{1}{8} \pi\right) C_0'' \omega_g^{1/2} f(\omega_1, \omega_g), \end{aligned} \quad (2.96)$$

где $\omega_g = E_g/\hbar$ — частота, соответствующая энергетическому зазору между валентной зоной и зоной проводимости, и $C_0'' = (4/3P^2)(2\mu^*/\omega_g)^{3/2}$; P — величина междузонного матричного элемента оператора импульса и μ^* — приведенная эффективная масса носителей в этих зонах. Из выражений (2.94) и (2.96) получим

$$\begin{aligned} a''(\omega_1, \omega, 0) &= \left(\frac{1}{8} \pi\right) C_0'' \omega_g^{1/2} \omega_1^{-2} \left[\frac{d^{v,0} + d^{c,0}}{\hbar\omega} \right] \times \\ &\times [(\omega_g - \omega_1 + \omega)^{1/2} - (\omega_g - \omega_1)^{1/2}], \end{aligned} \quad (2.97)$$

где $d^{c,0}$ и $d^{v,0}$ — деформационные потенциалы для критической точки M_0 . Из выражения (2.97) следует, что если учитывать уширение порядка ω , то $a''(\omega_1, \omega, 0)$ будет иметь пик при $\omega_1 = \omega_g + \frac{\omega}{2}$. Отметим далее, что для $\omega_1 < \omega_g$ $a''(\omega_1, \omega, 0)$ является вещественной величиной. Отсюда следует, что только виртуальные междузонные переходы дают вклад в резонансное комбинационное рассеяние. Если $\omega_2 < \omega_g < \omega_1$, то $a''(\omega_1, \omega, 0)$ является комплексной величиной, так как в данном случае имеют место как реальные, так и виртуальные переходы. Наконец, если $\omega_2 > \omega_g$ вклады от реальных переходов доминируют над вкладами от виртуальных переходов, и $a''(\omega_1, \omega, 0)$ является мнимой величиной.

Выражение (2.97) впервые было получено Лоудоном [2.7]. Он рассматривал только вклады от виртуальных междузонных переходов. Гамильтон [2.33] впервые предположил, что, вероятно, и реальные промежуточные междузонные переходы играют роль в процессах комбинационного рассеяния света. Зависимость $|a''(\omega_1, \omega, 0)|^2$ от частоты ω_1 для $\omega_1 \approx \omega_g$ недавно обсуждалась в работе Цайера и др. [2.18]. Их результат, содержащий вклады от вещественных и мнимых членов, представлен на фиг. 2.10, откуда видно, что кривая резонансного усиле-



Фиг. 2.10. Частотная зависимость квадрата модуля резонансного вклада, описываемого двухзонным членом, в тензор комбинационного рассеяния света, обусловленного смещением атомов из положения равновесия, в окрестности критической точки M_0 , полученная с помощью выражения (2.97).

Пик имеет место при $\omega_1 = \omega_g + \omega/2$. (По данным Цайера и др. [2.18].)

ния поперечного сечения рассеяния имеет симметричный пик вблизи $\omega_1 = \omega_g + (\omega/2)$. Выражения (2.92) и (2.97) были использованы (после того как был взят квадрат по модулю) Чангом и сотр. [2.71, 2.72] для описания полученных ими экспериментальных данных по частотной зависимости интенсивности комбинационного рассеяния света TO -фононами у края E_0 в CdS , ZnS и $ZnSe$. Результаты такого согласования теории с экспериментальными данными можно видеть на фиг. 2.7. Минимум кривой распределения интенсивности рассеяния для фотонов с энергией меньше ширины запрещенной зоны обусловлен интерференцией между резонансными и нерезонансными вкладами, компенсирующими друг друга. Белл и др. [2.73] предположили, что с помощью выражения (2.97) можно описать их экспериментальные данные для GaP , представленные на фиг. 2.8, если учитывать вклады как от края E_0 , так и от $E_0 + \Delta_0$.

Члены, описывающие двухзонный вклад в тензор резонансного комбинационного рассеяния, обусловленного смещением атомов из положения равновесия, для критической точки M_1 были рассчитаны в работе Джайна и Чудхури [2.91]. Для промежуточных состояний, соответствующих несвязанным парам электронов и дырок, было найдено, что

$$a''(\omega_1, \omega, 0) \approx \left(\frac{1}{\omega}\right) [(\omega_1 - \omega_g)^{1/2} - (\omega_1 - \omega_g - \omega)^{1/2}]. \quad (2.98)$$

К сожалению, эти авторы рассмотрели только вещественные части a'' , и, следовательно, их результаты неполны.

Частотная зависимость вкладов в тензоры комбинационного рассеяния и поперечные сечения рассеяния, в которых в качестве промежуточных состояний участвуют экситоны с дискретными и непрерывными состояниями, широко обсуждалась в литературе [2.18, 2.25, 2.92]. Мы не будем приводить здесь этих расчетов. Однако следует также отметить, что члены, описывающие двухзонный вклад в тензор комбинационного рассеяния, обусловленного смещением атомов из положения равновесия, в приближении $q = 0$, можно рассчитать посредством выражения (2.94). В случае водородоподобного 1S-экситона электронная поляризуемость, связанная с этим экситоном, дается следующим выражением [2.6]:

$$\chi_{\text{экс}}(\omega_1) \sim [\omega_{\text{экс}}^2 - (\omega_1 + i\Gamma)^2]^{-1}, \quad (2.99)$$

где $\hbar\omega_{\text{экс}}$ — энергия экситонного перехода и Γ — постоянная затухания экситона. Выражение для $a''(\omega_1, \omega, 0)$, которое получается из (2.94) и (2.99), аналогично выражению, получаемому из выражений, приведенных в [2.18] (для $\Gamma = 0$). Случаи неводородоподобных промежуточных экситонных состояний, подобных тем, которые имеют место в критической точке M_1 , обсуждаются в работе Джайна и Чудхури [2.91].

Необходимо отметить, что в приведенных выше расчетах $a''_{\mu\nu l}(\omega_1, \omega, 0)$ мы не учитывали «двойные резонансные» вклады, для которых оба знаменателя в выражении (2.92) стремятся к нулю одновременно. Было показано [2.93], что для членов, содержащих свободные электронно-дырочные пары, «двойные резонансные» вклады незначительны в случае кристаллов со структурой зон, подобной структуре зон полупроводников типа алмаза и цинковой обманки. Однако «двойные резонансы» могут играть важную роль для членов, которые описывают переходы в дискретные экситонные состояния [2.27].

Резонансные члены, описывающие трехзонные вклады

Если три зоны, участвующие в процессе комбинационного рассеяния, хорошо разделены, то резонанс имеет место только с одной энергетической щелью. Из выражений (2.36) и (2.41) следует, что в этом случае резонансная часть трехзонного тензора комбинационного рассеяния, обусловленного смещением атомов из положения равновесия, пропорциональна междузонной электронной поляризуемости. С другой стороны, если разность энергий двух зон незначительно превышает энергию оптического фона, то форма тензора комбинационного рассеяния

значительно усложняется. Чтобы обсудить этот случай, удобно рассмотреть такую модель, в которой разность энергий двух зон, участвующих в процессе комбинационного рассеяния, соответствует их спин-орбитальному расщеплению. Этот важный случай имеет место в полупроводниках со структурой алмаза и цинковой обманки. Для двух диаграмм, представленных на фиг. 2.5, б, энергетические знаменатели можно записать в виде

$$\begin{aligned} [(E_x^- - \hbar\omega_1)(E_x^+ - \hbar\omega_2)]^{-1} &= \\ &= [\Delta - \hbar\omega]^{-1} [(E_x^+ - \hbar\omega_2)^{-1} - (E_x^- - \hbar\omega_1)^{-1}], \\ [(E_x^+ - \hbar\omega_1)(E_x^- - \hbar\omega_2)]^{-1} &= \\ &= [\Delta + \hbar\omega]^{-1} [(E_x^+ - \hbar\omega_1)^{-1} - (E_x^- - \hbar\omega_2)^{-1}], \end{aligned} \quad (2.100)$$

где $\Delta = E_x^- - E_x^+$ — спин-орбитальное расщепление валентных зон. Зависимость членов в выражении (2.100) от волнового вектора мы пренебрегаем. В случае дублетов $(E_0, E_0 + \Delta_0)$ и $(E_1, E_1 + \Delta_1)$ величину $(\Delta \pm \hbar\omega)^{-1}$ можно разложить в ряд по степеням $\hbar\omega/\Delta$. Сохраняя только один член первого порядка по $\hbar\omega/\Delta$, можно получить следующее выражение для $a'''(\omega_1, \omega, 0)$ [2.94]:

$$\begin{aligned} a'''(\omega_1, \omega, 0) &= \frac{D^v}{\Delta} \left\{ [\chi^+(\omega_1) + \chi^+(\omega_1 - \omega) - \chi^-(\omega_1) - \chi^-(\omega_1 - \omega)] - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{\hbar\omega}{\Delta} \right) [\chi^-(\omega_1) - \chi^-(\omega_1 - \omega) + \chi^+(\omega_1) - \chi^+(\omega_1 - \omega)] \right\}, \end{aligned} \quad (2.101)$$

где $\chi^\pm(\omega_1)$ — вклады в электронную поляризуемость от зон, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием, D^v — деформационный потенциал валентной зоны, связанный с междузонными матричными элементами электрон-фононного взаимодействия.

В квазистатическом приближении $a'''(\omega_1, \omega, 0)$ имеет вид [2.75]

$$a'''(\omega_1, 0, 0) = \left(\frac{2D^v}{\Delta} \right) [\chi^+(\omega_1) - \chi^-(\omega_1)]. \quad (2.102)$$

В случае дублета $(E_0, E_0 + \Delta_0)$, используя выражение (2.96), $a'''(\omega_1, 0, 0)$ можно записать в виде

$$\begin{aligned} a'''(\omega_1, 0, 0) &= \left(\frac{2D^{v,0}}{\Delta_0} \right) \left(\frac{C_0''}{8\pi} \right) \left\{ f\left(\omega_1, \frac{E_0}{\hbar}\right) - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{E_0}{E_0 + \Delta_0} \right)^{1/2} f\left(\omega_1, E_0 + \frac{\Delta_0}{\hbar}\right) \right\}. \end{aligned} \quad (2.103)$$

Выражение (2.103) впервые было получено в работе Кардоны [2.30]. В работе [2.73] было найдено, что для объяснения экспериментальных данных для GaP (представленных на фиг. 2.8)

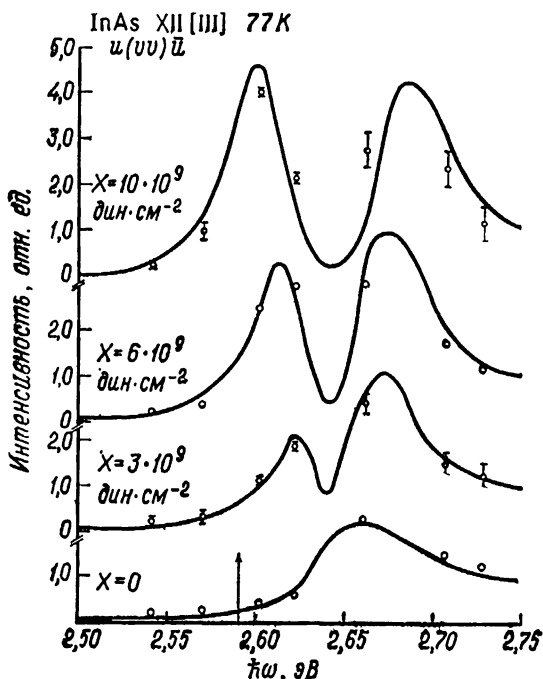
в области энергий, больших, чем $E_0 + \Delta_0$, необходимо рассмотреть члены, определяемые выражением (2.103). Выражение (2.102) совместно со значениями $\chi^\pm(\omega_1)$, полученными из оптических измерений, было использовано в работе Сердейры и др. [2.75] для описания резонансного усиления в кристаллах Ge в области дублета E_1 , $E_1 + \Delta_1$. Их результаты представлены на фиг. 2.9. Видно, что пик в кривой резонансного усиления является следствием перекрывающихся вкладов от зазоров E_1 и $E_1 + \Delta_1$, которые сравнительно близки друг к другу.

Члены, зависящие от волнового вектора

Деформационные потенциалы смещения атомов из положения равновесия в основном не зависят от волнового вектора, поэтому зависящие от волнового вектора вклады в тензор комбинационного рассеяния, обусловленного смещением атомов из положения равновесия, либо являются результатом зависимости резонансных знаменателей от волнового вектора, либо обусловлены зависимостью матричных элементов оператора импульса в выражении (2.93) от волновых векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 . Это имеет место в том случае, если матричные элементы оператора импульса содержат квадрупольные или магнитно-дипольные взаимодействия. Вклады, которые появляются в выражениях матричного элемента оператора импульса в электрическом квадрупольном или магнитно-дипольном приближении, особенно важны в том случае, когда междузонные электронные переходы являются дипольно запрещенными. *Запрещенное* резонансное комбинационное рассеяние, которое наблюдалось при дипольно запрещенном переходе в 1S-состояние желтой экситонной серии Cu_2O [2.68], объяснено на основе таких выражений в рамках электрического квадрупольного и магнитно-дипольного приближения.

Морфические эффекты

Влияние внешней одноосной деформации на резонансное рассеяние света *TO*-фононами вблизи края E_1 исследовалось в кристаллах InSb [2.63] и InAs [2.64]. Было найдено, что изменение интенсивности рассеяния имеет место только для энергий фотонов, близких к резонансным значениям. Данные для InAs на фиг. 2.11 объяснены на основе изменений двух- и трехзонных вкладов в тензор комбинационного рассеяния, обусловленного смещением атомов из положения равновесия. Эти вклады обусловлены одноосными деформациями, индуцирующими смещение и расщепление четырехкратно вырожденного зазора E_1 на триплетный и синглетный.



Фиг. 2.11. Относительные интенсивности комбинационного рассеяния света для разрешенного рассеяния TO -фононами в InAs при 77 К при различных деформациях X вдоль оси [111].

Сплошные линии — теоретические кривые. (По данным Анастассакиса и др. [2.64].)

Внутреннее или внешнее электрическое поле двумя различными путями видоизменяет процесс комбинационного рассеяния. В первом случае электрическое поле вызывает относительное смещение из положения равновесия ионов, что приводит к изменению периодического потенциала решетки, а также собственных волновых векторов и энергий колебаний решетки. Во втором случае электрическое поле вызывает *междузонное* и/или *внутризонное* смешивание одноэлектронных волновых функций кристалла. Внутризонное смешивание соответствует *эффекту Франца — Келдыша*. Механизм, связанный со смещением атомов из положения равновесия, имеющий важное значение в тех кристаллах, в которых электрическое поле вызывает большие смещения атомов, привлекался для объяснения экспериментально наблюдаемого индуцированного электрическим полем комбинационного рассеяния «мягкими» TO -фононами в параэлектрических кристаллах [2.50, 2.95]. Делалось предположение, что механизм рассеяния, основанный на эффекте Франца — Кел-

дыша, должен иметь место и в полупроводниках, особенно при резонансе [2.89].

О наблюдении изменений в спектре комбинационного рассеяния света неполярными или TO -фононами, индуцированных электрическим полем, сообщалось в работе [2.96] для алмаза и в работе [2.62] для CdS . Малые изменения в тензоре комбинационного рассеяния света, обусловленного смещением атомов из положения равновесия, которые были квадратичными по внешнему полю, в обоих случаях удалось измерить только потому, что они интерферировали с рассеянием, не зависящим от внешнего электрического поля. В случае CdS [2.62] индуцированное электрическим полем изменение в комбинационном рассеянии света TO -фононами наблюдалось только в условиях сильного резонанса, когда энергия падающих фотонов равнялась энергии экситонного перехода. Это свидетельствовало о том, что основной механизм при индуцированном электрическим полем рассеянии света в CdS связан с эффектом Франца — Келдыша. Более подробное обсуждение этого механизма будет дано ниже.

2.3.3. Электрооптический тензор комбинационного рассеяния

Электрооптический тензор комбинационного рассеяния, описывающий трехзонный вклад.

Частотную зависимость тензора комбинационного рассеяния, обусловленного электрооптическим эффектом и описываемого трехзонным вкладом, можно вычислить из частотной зависимости прямого линейного электрооптического тензора с помощью выражения (2.60). Как отметил Белл [2.97], частотная зависимость прямого электрооптического тензора в основном такая же, как и частотная зависимость поляризуемости второго порядка $[\chi_{\mu\nu\lambda}^{(2)}(\omega_1, \omega)]_u$. Эта нелинейная поляризуемость описывает смешивание двух электромагнитных волн с частотами ω_1 и ω (для $\omega \gg \omega_T$) и генерацию третьей электромагнитной волны на частоте ω_2 . Таким образом, электрооптический тензор комбинационного рассеяния, описывающий *трехзонный вклад*, определяется следующим образом:

$$b''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, 0) = \left(\frac{\partial \chi_{\mu\nu}}{\partial \mathcal{E}_\lambda} \right)_u = [\chi_{\mu\nu\lambda}^2(\omega_1, 0)]_u. \quad (2.104)$$

Выражения $[\chi_{\mu\nu\lambda}^{(2)}(\omega_1, 0)]_u$ для полупроводников со структурой цинковой обманки были получены Беллом [2.34] с учетом плотности состояний для описания междузонных переходов при энергетических зазорах E_0 , $E_0 + \Delta_0$, E_1 и $E_1 \pm \Delta_1$.

Резонансную часть электрооптического тензора комбинационного рассеяния, описывающего *трехзонный* вклад, можно также вычислить, используя выражения (2.101) и (2.102) и заменяя коэффициенты деформационного потенциала множителем, пропорциональным междузонным матричным элементам оператора импульса. В результате этого частотная зависимость резонансной части $b''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega)$ будет такой же, как и для резонансных вкладов в тензор комбинационного рассеяния, обусловленный смещением атомов из положения равновесия и описывающий *трехзонный* вклад.

Электрооптический тензор комбинационного рассеяния, описывающий двухзонный вклад; члены, зависящие от волнового вектора

Зависящие от волнового вектора члены электрооптического тензора комбинационного рассеяния, описывающие *двухзонный* вклад, появляются в результате зависимости от волнового вектора резонансных знаменателей и междузонных матричных элементов фрёлиховского электрон-фононного взаимодействия, рассмотренных в выражениях (2.53) и (2.57). Имеются также дополнительные вклады, связанные с зависимостью матричных элементов оператора импульса от волновых векторов \mathbf{k}_1 и \mathbf{k}_2 . Однако, как и в случае тензора комбинационного рассеяния, обусловленного смещением атомов из положения равновесия, эти вклады в основном будут существенными только для случая дипольно запрещенных переходов в промежуточные электронные состояния.

Члены в $b''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, \mathbf{q})$, связанные с зависимостью от волнового вектора *внутризонных* матричных элементов фрёлиховского взаимодействия, можно вычислить путем разложения в ряд по степеням \mathbf{q} этих матричных элементов, определенных выражениями (2.55) и (2.59). Полученные таким способом вклады в поляризуемость *перехода* первого порядка обсуждаются в работе Мартина и Фаликова [2.27] в гл. 3. Показано, что в этом случае основной член в $b''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, \mathbf{q})$ линеен по \mathbf{q} .

Индукцированные электрическим полем вклады в электрооптический тензор комбинационного рассеяния

В предыдущем разделе мы отметили, что предполагаются в основном два механизма для объяснения влияния внешних (или внутренних) электрических полей на процессы комбинационного рассеяния света. Первый механизм связан со смещением ионов кристалла из положения равновесия индуцированным электрическим полем. Он объясняет индуцированные элек-

трическим полем вклады в тензор комбинационного рассеяния, связанный со смещением из положения равновесия атомов для «мягких» TO -фононов в параэлектрических кристаллах. Другой механизм связан с индуцированным электрическим полем *междузонным* и *внутризонным* (обусловленным эффектом Франца — Келдыша) смешиванием одноэлектронных состояний кристалла. Смешивание волновых функций вызывает изменение матричных элементов \mathcal{H}_A - и \mathcal{H}_{EL} -взаимодействий, а также энергий междузонных переходов. Такой механизм особенно эффективен при индуцированном электрическом поле вкладе (при $q = 0$) в резонансный электрооптический тензор комбинационного рассеяния для LO -фононов, описывающий *двухзонный* вклад.

В пределе $q = 0$ макроскопическое электрическое поле LO -фононов аналогично постоянному электрическому полю. Следовательно, компоненты электрооптического тензора комбинационного рассеяния, линейные по напряженности внешнего или внутреннего электрического поля, в квазиклассическом приближении $q = 0$ идентичны зависящему от частоты квадратичному электрооптическому тензору для двух постоянных приложенных извне электрических полей. Междузонные и обусловленные эффектом Франца — Келдыша смешивания волновых функций, индуцированные электрическими полями, также включаются в расчет нелинейной поляризуемости третьего порядка в полупроводниковых кристаллах [2.98, 2.99]. Теперь установлено, что основной вклад в резонансную нелинейную поляризуемость третьего порядка обусловлен эффектом Франца — Келдыша. Поэтому мы предполагаем, что наибольшее влияние электрического поля на резонансное комбинационное рассеяние света LO -фононами в полупроводниковых кристаллах будет также обусловлено эффектом Франца — Келдыша (описываемым двухзонным вкладом).

Резонансный электрооптический тензор комбинационного рассеяния, описывающий *двухзонный* вклад, в присутствии однородного электрического поля можно записать в виде

$$b''_{\mu\nu\lambda}(\omega_1, \omega, \mathbf{q}, \mathcal{E}_a) = \frac{e^2}{m^2\omega_2^2\nu} \langle c | p_\mu | v \rangle \langle v | p_\nu | c \rangle \times \\ \times \sum_{\alpha\beta} \varphi_\alpha(0, \mathcal{E}_a) \varphi_\beta^*(0, \mathcal{E}_a) \mathcal{H}_{EL}^F(\alpha, \beta, \mathbf{q}, \mathcal{E}_a) [(E_\alpha - \hbar\omega_1)(E_\beta - \hbar\omega_2)]^{-1}, \quad (2.105)$$

где $\varphi_\alpha(\mathbf{r}, \mathcal{E}_a)$ — огибающие функции, описывающие динамику промежуточных состояний, которые соответствуют электронно-дырочным парам, в однородном электрическом поле, и $\mathcal{H}_{EL}^F(\alpha, \beta, \mathbf{q}, \mathcal{E}_a)$ — внутризонный матричный элемент *фрёллиховского* вза-

имодействия. Матричный элемент $\mathcal{H}_{EL}^F(\alpha, \beta, \mathbf{q}, \mathcal{E}_a)$ можно вычислить с помощью выражения (2.57), если $\psi_\alpha(\mathbf{r})$ и $\psi_\beta(\mathbf{r})$ заменить на $\varphi_\alpha(\mathbf{r}, \mathcal{E}_a)$ и $\varphi_\beta(\mathbf{r}, \mathcal{E}_a)$. Не зависящий от волнового вектора член этого матричного элемента определяется выражением [2.100]

$$\mathcal{H}_{EL}^F(\alpha, \beta, 0, \mathcal{E}_a) = -\bar{\mathcal{E}}(\omega_L) \hat{\xi} \cdot \mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathcal{E}_a), \quad (2.106)$$

где

$$\mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathcal{E}_a) = e \int d^3r \varphi_\alpha(\mathbf{r}, \mathcal{E}_a) \mathbf{r} \varphi_\beta^*(\mathbf{r}, \mathcal{E}_a) \quad (2.107)$$

являются дипольными моментами электронно-дырочных пар, индуцированных электрическим полем, и $\hat{\xi}$ — единичный вектор поляризации фонона. Так как индуцированные дипольные моменты параллельны полю, то в не зависящем от волнового вектора рассеянии участвуют только LO -фононы, для которых $\hat{\xi} \cdot \mathcal{E}_a \neq 0$.

Дипольные моменты $\mathbf{d}_{\alpha\beta}(\mathcal{E}_a)$ были полностью рассчитаны только для случая $1S$ -водородоподобных экситонных промежуточных состояний. В этом случае линейный по q и \mathcal{E}_a член в $\mathcal{H}_{EL}^F(1S, 1S, \mathbf{q}, \mathcal{E}_a)$ можно записать в виде [2.100]

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{EL}^F(1S, 1S, \mathbf{q}, \mathcal{E}_a) &\approx \\ &\approx -e\bar{\mathcal{E}}(\omega_L) \left\{ \left(\frac{9}{4}\right) \left(\frac{a_0^3}{e^2}\right) \mathcal{E}_a - \frac{i(m_e^2 - m_h^2)}{M} \left(\frac{q}{2a_0^2}\right) \right\}, \quad (2.108) \end{aligned}$$

где a_0 — боровский радиус экситона. В выражении (2.108) волновой вектор фонона \mathbf{q} равен волновому вектору рассеивающего возбуждения. В случае механизма, связанного с эффектом Франца — Келдыша, для рассеяния, индуцированного электрическим полем, выполняется закон сохранения волнового вектора, поскольку однородное электрическое поле не влияет на движение центра масс электронно-дырочных пар. Линейные по \mathcal{E}_a и q члены резонансного тензора комбинационного рассеяния, связанного с электрооптическим эффектом и описывающего двухзонный вклад, можно получить, используя выражения (2.108) и (2.105). Величина этого тензора определяется выражением

$$\begin{aligned} b''(\omega_1, \omega, \mathbf{q}, \mathcal{E}) &\approx -\frac{e}{\omega_L} \left[\frac{9}{4} \frac{a_0^3}{e^2} \mathcal{E}_a - \frac{i(m_e^2 - m_h^2)}{2Ma_0^2} q \right] \times \\ &\times [\chi_{1S}(\omega_1) - \chi_{1S}(\omega_1 - \omega_L)], \quad (2.109) \end{aligned}$$

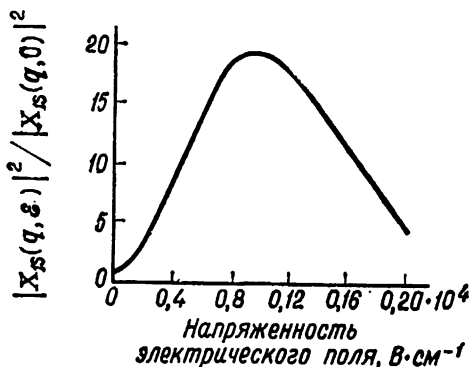
где $\chi_{1S}(\omega_1)$ — вклад $1S$ -экситона в электронную поляризуемость. При выводе выражения (2.109) рассматривался только член, не зависящий от \mathcal{E}_a в $\chi_{1S}(\omega)$. Кроме того, мы пренебрегли штар-

ковским смещением энергии экситона. Тот факт, что в выражении (2.109) член, линейный по q , является чисто мнимым, а не зависящий от волнового вектора индуцированный электрическим полем член является вещественным, означает, что между этими вкладками в поперечное сечение рассеяния интерференции не происходит.

Гай и др. [2.100] вычислили с помощью выражения (2.108) параметр

$$X_{1S}(\mathbf{q}, \mathcal{E}) = |\varphi_{1S}(0, \mathcal{E}_a)|^2 \mathcal{H}_{EL}^F(1S, 1S, \mathbf{q}, \mathcal{E}_a), \quad (2.110)$$

который определяет индуцированные электрическим полем компоненты электрооптического тензора комбинационного рассеяния света, описывающего *двухзонный* вклад. Результаты этого расчета для кристаллов со свойствами, аналогичными свойствам кристалла CdS, представлены на фиг. 2.12. Видно, что при малых полях параметр $|X_{1S}(\mathbf{q}, \mathcal{E}_a)|^2$ растет пропорционально \mathcal{E}_a^2 , пока не достигнет максимального значения, а затем падает. Этот спад является следствием индуцированного электрическим полем разделения пары электрон — дырка в электрическом поле, что вызывает уменьшение функции $\varphi_{1S}(0, \mathcal{E}_a)$, которая определяет перекрытие волновых функций электрона и дырки. Для больших полей уменьшение $\varphi_{1S}(0, \mathcal{E}_a)$ подавляет возрастание индуцированного дипольного момента $d_{1S}^2(\mathcal{E}_a)$. Такое уменьшение значений огибающих функций электронно-дырочных пар в электрическом поле характерно не только для водородоподобных экситонов, но имеет место также и для других электронных междузонных переходов кристалла. Индуци-



Фиг. 2.12. Зависимость отношения $|X_{1S}(\mathbf{q}, \mathcal{E})|^2 / |X_{1S}(\mathbf{q}, 0)|^2$ от напряженности приложенного электрического поля для индуцированного этим полем комбинационного рассеяния света LO-фононами при рассеянии назад с участием экситонов в основном 1S-состоянии. (По данным Гая и др. [2.100].)

рованное электрическим полем уменьшение огибающих функций состояний электронно-дырочных пар будет также влиять на резонансный тензор комбинационного рассеяния, обусловленного смещением атомов из положения равновесия [2.62]. Шенд и Бурштейн [2.62] предположили, что этим эффектом можно объяснить индуцированное электрическим полем уменьшение интенсивности разрешенного резонансного рассеяния света TO -фононами в кристаллах CdS , о чем упоминалось ранее.

Не зависящая от волнового вектора часть резонансного индуцированного электрическим полем поперечного сечения рассеяния света оптическими фононами также рассматривалась в работе Пёкера и др. [2.101]. Эти авторы обсуждали случаи, когда экситонные эффекты не имеют места при электронных междузонных переходах в промежуточные состояния. Для рассеяния света LO -фононами, не зависящего от волнового вектора, но зависящего от электрического поля и описываемого электрооптическим *двухзонным* тензором комбинационного рассеяния, поперечное сечение, так же как и в случае резонанса с $1S$ -экситонными переходами, является квадратичным по \mathcal{E}_a . Для малых значений напряженности электрического поля оно достигает максимального значения и затем уменьшается. Такое поведение поперечного сечения рассеяния зависит от резонансных условий через параметр $\zeta = (\omega_g - \omega_1)/\Omega$, где $\Omega = (\hbar^2 \mathcal{E}_a / 2\mu^*)^{1/2}$ есть частота, связанная с электрооптическим эффектом, и μ^* — приведенная эффективная масса для междузонных электронных переходов. Максимальное значение поперечного сечения достигается при $\zeta = 1$. Такое поведение обусловлено тем фактом, что в рассматриваемом случае огибающие функции, которые входят в выражение (2.105), являются функциями Эйри [2.6, 2.89].

Резонансное индуцированное электрическим полем комбинационное рассеяние света LO -фононами наблюдалось в CdS [2.62], $InSb$ [2.59], $InAs$ [2.16, 2.60], $PbTe$ [2.61] и $SnTe$ [2.61]. В случае кристаллов CdS эксперименты были выполнены в присутствии внешнего однородного электрического поля для энергий фотонов, меньших энергии основного состояния экситона. Результаты этих экспериментов находятся в качественном согласии с расчетом на основе механизма рассеяния, связанного с эффектом Франца — Келдыша (фиг. 2.12). В случае $InSb$, $InAs$, $PbTe$ и $SnTe$ рассеяние индуцировалось поверхностными электрическими полями пространственных зарядов. Экспериментальные результаты, полученные из исследования комбинационного рассеяния света, индуцированного поверхностным электрическим полем, трудно сравнивать с расчетами на основе механизма рассеяния, связанного с эффектом Франца — Келдыша, поскольку поверхностное электрическое поле является сильно неоднородным. Тем не менее эта область исследований заслу-

живает дальнейшего внимания, поскольку открывает возможность изучения поверхностных свойств кристалла с помощью комбинационного рассеяния света [2.16].

2.4. Заключительные замечания

В этой главе мы попытались представить «обобщенное» обсуждение физики неупругого рассеяния света в полупроводниках и диэлектриках, рассматривая главным образом комбинационное рассеяние света коллективными возбуждениями. С этой целью мы уделяли бóльшее внимание основным положениям и физическим принципам, чем формальному математическому представлению или количественному сравнению с экспериментом. Некоторые аспекты, такие, как, например, поляритонный механизм рассеяния света, нами подробно не рассматривались, так как они хорошо освещены в недавних работах — например, поляритонный механизм рассеяния света подробно обсуждался в обзоре Милса и др. [2.15] — или детально рассмотрены в других главах этого тома. Во всяком случае, тот особый подход, которому мы следовали, и те темы, которые мы выдвинули для обсуждения, отражают, как это и делается во всех обзорах, нашу собственную точку зрения и замысел редактора.

Литература

- 2.1. *Born M., Huang Kun*, Dynamical Theory of Crystal Lattices, Clarendon Press, Oxford, 1954. (Имеется перевод: *М. Борн, Хуан Кунь*, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
- 2.2. *Loudon R.*, Proc. Intern. School in Physics «Fermi E.», Course XLII, Academic Press, New York, 1969, pp. 297—320.
- 2.3. *Maradudin A. A., Wallis R. F.*, Phys. Rev., В3, 2063 (1971).
- 2.4. *Heitler W.*, The Quantum Theory of Radiation, Clarendon Press, Oxford, 1954. (Имеется перевод: *В. Гайтлер*, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.)
- 2.5. *Jha S. S.*, Nuovo cimento, В63, 331, (1959); Comm. Sol. State Phys., 4, 111 (1972).
- 2.6. *Cardona M.*, Modulation Spectroscopy, Academic Press, New York, 1969. (Имеется перевод: *М. Кардона*, Модуляционная спектроскопия, изд-во «Мир», 1972.)
- 2.7. *Loudon R.*, Proc. Roy. Soc., A275, 218 (1963).
- 2.8. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Электродинамика сплошных сред, М., Физматгиз, 1959.
- 2.9. *Commins H.*, Proc. Intern. School in Physics «E. Fermi», Course XLII, Academic Press, New York, 1968, p. 247—296.
- 2.10. *Pines D., Nozieres P.*, The Theory of Quantum Liquids I, W. A. Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: *Д. Пайнс, Ф. Нозьер*, Теория квантовых жидкостей, изд-во «Мир», 1967.)
- 2.11. *Kleir M. V.*, Electronic Raman Scattering, в этой книге, стр. 174.
- 2.12. *Barker S., Loudon R.*, Rev. Mod. Phys., 44, 18 (1972).
- 2.13. *Bloembergen N.*, Nonlinear Optics, W. A. Benjamin, New York, 1965. (Имеется перевод: *Н. Бломберген*, Нелинейная оптика, изд-во «Мир», 1966.)

- 2.14. Loudon R., *Advan. Phys.*, **13**, 423 (1964).
- 2.15. Mills D. L., Burstein E., *Rept. Progr. Phys.*, **37**, 817 (1974).
- 2.16. Corden P., Pinczuk A., Burstein E., *Proc. 10th Intern. Conf. Physics of Semiconductors*, US Atomic Energy Commission, Washington, D. C., 1970, p. 739—745.
- 2.17. Mills D. L., Maradudin A. A., Burstein E., *Ann. Phys. (N. Y.)*, **56**, 504 (1970).
- 2.18. Zeyher R., Ting C. S., Birman J. L., *Phys. Rev.*, **B10**, 1725 (1974).
- 2.19. Buchner S., Burstein E., *Phys. Rev. Letters*, **33**, 908 (1974); Murase K., Katayama S., Ando Y., Kawamura H., *Phys. Rev. Letters*, **33**, 1481 (1974).
- 2.20. Loudon R., *J. Phys. (Paris)*, **26**, 677 (1965).
- 2.21. Kiel A., в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, Wright G. B., ed., Springer, New York, 1969, pp. 245—253.
- 2.22. Овандер Л. Н., *Опт. и спектр.*, **9**, 571 (1960).
- 2.23. Burstein E., в книге: *Atomic Structure and Properties of Solids*, Burstein E. ed., Academic Press, New York, 1972, pp. 3—21.
- 2.24. Anastassakis E., *Atomic Structure and Properties of Solids*, Academic Press, New York, 1972, p. 294—324.
- 2.25. Burstein E., Pinczuk A., в книге: *The Physics of Opto-Electronic Materials*, Albers W. A., ed., Plenum Press, New York, 1971, p. 33—79.
- 2.26. Ganguly A. K., Birman J. L., *Phys. Rev.*, **162**, 806 (1967).
- 2.27. Martin R. M., Falicov L. M., *Resonant Raman Scattering*, в этой книге, стр. 101.
- 2.28. Burstein E., Ito R., Pinczuk A., Shand M., *J. Acoust. Soc. Am.*, **49**, 1013 (1971).
- 2.29. Cardona M., Pollak F. H., в книге: *The Physics of Opto-Electronic Materials*, Albers W. A., ed., Plenum Press, New York, 1971, p. 81—112.
- 2.30. Cardona M., в книге: *Atomic Structure and Properties of Solids*, Burstein E. ed., Academic Press, New York, 1972, p. 514—580.
- 2.31. Cardona M., *Surface Sci.*, **37**, 100 (1973).
- 2.32. Bhagavantam S., Venkatarayudu T., *Theory of Groups and Its Application to Physical Problems*, Academic Press, New York, 1969. (Имеется перевод: С. Багавантам, Т. Венкатарайуду, Теория группы и ее применение к физическим проблемам, ИЛ, 1959.)
- 2.33. Hamilton D. C., *Phys. Rev.*, **188**, 1221 (1969).
- 2.34. Bell M. I., *Proc. Conf. Electronic Density of States*, N. B. S., Washington, 1971, p. 757—766.
- 2.35. Faust W. L., Henry C. H., *Phys. Rev. Letters*, **17**, 1265 (1966).
- 2.36. Ushioda S., Pinczuk A., Burstein E., Mills D. L., в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, Wright G. B., ed., Springer New York, 1969, p. 347—357.
- 2.37. Johnston W. D., Kaminov I. P., *Phys. Rev.*, **188**, 1209 (1969).
- 2.38. McWhorter A. L., Argyres P. N., в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, Wright G. B. ed., Springer, New York, 1969, p. 325—333.
- 2.39. Cowley R. A., *J. Physique*, **26**, 659 (1965).
- 2.40. Maradudin A. A., Fein E. E., *Phys. Rev.*, **128**, 2559 (1962).
- 2.41. Benson H., Mills D. L., *Phys. Rev.*, **B1**, 1678 (1970).
- 2.42. Benson H., Mills D. L., *Solid State Commun.*, **8**, 1387 (1970).
- 2.43. Anastassakis E., Hwang D., Perry C. H., *Phys. Rev.*, **B4**, 2493 (1971).
- 2.44. Hart T. R., Aggarwal R. L., Lax B., *Phys. Rev.*, **B1**, 638 (1970).
- 2.45. Ray R. K., Aggarwal R. L., Lax B., в книге: *Light Scattering in Solids*, Balkanski M., ed., Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 288—390.
- 2.46. Cerdeira F., Cardona M., *Phys. Rev.*, **B5**, 1440 (1972).
- 2.47. Klemens P. G., *Phys. Rev.*, **148**, 945 (1966).
- 2.48. Barker S., *Phys. Rev.*, **105**, 917 (1968).
- 2.49. Ushioda S., McMullen J. D., *Solid State Commun.*, **11**, 299 (1972).
- 2.50. Worlock J. M., в книге *Structural Phase Transitions and Soft Modes*, Samuelsen E. J. ed., Universitets Forlaget, Oslo, 1972, p. 329—370.

- 2.51. Scott J. F., Rev. Mod. Phys., **46**, 83 (1974).
- 2.52. Maradudin A. A., Ipatova I. P., J. Math. Phys., **9**, 525 (1968).
- 2.53. Zawadowski A., Ruvalds J., Phys. Rev. Letters, **24**, 1111 (1970).
- 2.54. Scott J. F., Damen T. C., Ruvalds J., Zawadowski Z., Phys. Rev., **B3**, 1295 (1971).
- 2.55. Lazay P. D., Fleury P. A., в книге: Light Scattering in Solids, Balkanski M. ed., Flammarion Sciences, Paris, 1974, p. 406—410.
- 2.56. Rousseau D. L., Porto S. P., Phys. Rev. Letters, **20**, 1354 (1968).
- 2.57. Hon D. T., Faust W. L., Appl. Phys., **1**, 241 (1973).
- 2.58. Adar F., Ph. D. Dissertation, Dept. of Physics, University of Pennsylvania, 1972.
- 2.59. Pinczuk A., Burstein E., в книге: Light Scattering Spectra of Solids, Wright G. B. ed., Springer, New York, 1969, p. 429—438.
- 2.60. Corden P., Ph. D. Dissertation, University of Pennsylvania, 1971.
- 2.61. Brillson L., Burstein E., Phys. Rev. Letters, **27**, 808 (1971).
- 2.62. Shand M., Richter W., Burstein E., J. Nonmentals, **1**, 53 (1972); Shand M., Burstein E., Surface Sci., **37**, 145 (1973).
- 2.63. Anastassakis E., Pollak F. H., Rubloff G. W., Proc. 11th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Nauka, Warsaw, 1973, p. 1187—1194.
- 2.64. Anastassakis E., Pollak F. H., Rubloff G. W., Phys. Rev., **B9**, 551 (1974).
- 2.65. Klein P. B., Masui H., Song J., Chang R. K., Solid State Commun., **14**, 1163 (1974).
- 2.66. Yu P. Y., Shen Y. R., Petroff Y., Falicov L. M., Phys. Rev. Letters, **30**, 283 (1973); Yu P. Y., Shen Y. R., Phys. Rev. Letters, **32**, 373 (1974).
- 2.67. Scott J. F., Damen T. C., Leite R. C. C., Silfvast W. T., Solid State Commun., **7**, 953 (1969).
- 2.68. Compaan A., Cummins H. Z., Phys. Rev. Letters, **31**, 41 (1973).
- 2.69. Damen T. C., Shah J., Phys. Rev. Letters, **27**, 1506 (1971).
- 2.70. Cerdeira F., Dreybrodt W., Cardona M., Proc. 11th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Polish Scientific Publ., Warsaw, 1972, p. 1142—1147.
- 2.71. Lewis J. L., Wadsack R. L., Chang R. K., в книге: Light Scattering in Solids, Balkanski M. ed., Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 41—46.
- 2.72. Ralston J. M., Wadsack R. L., Chang R. K., Phys. Rev. Letters, **25**, 814 (1970).
- 2.73. Bell M. I., Tyte R. N., Cardona M., Solid State Commun., **13**, 1833 (1973).
- 2.74. Damen T. C., Scott J. F., Solid State Commun., **9**, 383 (1971).
- 2.75. Cerdeira F., Dreybrodt W., Cardona M., Solid State Commun., **10**, 591 (1972).
- 2.76. Dreybrodt W., Richter W., Cardona M., Solid State Commun., **11**, 1127 (1972).
- 2.77. Yu P. Y., Shen Y. R., Phys. Rev. Letters, **29**, 478 (1972).
- 2.78. Dreybrodt W., Richter W., Cerdeira F., Cardona M., Phys. Stat. Sol. (b), **60**, 145 (1974).
- 2.79. Renucci M. A., Renucci J. B., Cardona M., Phys. Stat. Sol. (b), **49**, 625 (1972).
- 2.80. Rubloff R. W., Anastassakis E., Pollak F. H., Solid State Commun., **13**, 1755 (1973).
- 2.81. Anastassakis E., Perry C. H., в книге: Light Scattering in Solids, Balkanski M. ed., Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 47—51.
- 2.82. Colwell P. J., Klein M. V., Solid State Commun., **8**, 2095 (1970).
- 2.83. Williams P. F., Porto S. P. S., в книге: Light Scattering in Solids, Balkanski M. ed., Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 70—71.
- 2.84. Martin R. M., Damen T. C., Phys. Rev. Letters, **26**, 86 (1971).
- 2.85. Callender R. H., Sussman S. S., Selders M., Chang R. K., Phys. Rev., **B7**, 3788 (1973).
- 2.86. Anastassakis E., Burstein E., в книге: Light Scattering in Solids, Balkanski M. ed., Flammarion, Paris, 1971, p. 52—57.

- 2.87. *Williams P. T., Porto S. P. S.*, Phys. Rev., B8, 1782 (1973).
- 2.88. *Clendening C. W. (Jr.)*, Ph. D. Dissertation, Materials Science Center, Cornell University, 1974.
- 2.89. *Pinczuk A., Burstein E.*, Proc. 10th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, US Atomic Energy Commission, Washington, D. C., 1970, p. 717—735.
- 2.90. *Richter W.*, J. Phys. Chem., Soc., 33, 2113 (1972); Proc. 11th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Polish Scientific Publications, Warsaw, 1972, p. 1148.
- 2.91. *Jain K. P., Choudhury G.*, Phys. Rev., B8, 676 (1973).
- 2.92. *Martin R. M.*, Phys. Rev., B4, 3676 (1971).
- 2.93. *Yacoby Y.*, Solid State Commun., 13, 1061 (1973).
- 2.94. *Pinczuk A., Burstein E.*, Surface Sci., 37, 153 (1973).
- 2.95. *Worlock J. M.*, в книге: Light Scattering Spectra of Solids, Wright G. B. ed., Springer, New York, 1969, p. 411—419.
- 2.96. *Anastassakis E., Burstein E., Filler A.*, в книге: Light Scattering Spectra of Solids, Wright G. B. ed., Springer, New York, 1969, p. 421—428.
- 2.97. *Bell M. I.*, Proc. Eleventh Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Polish Scientific Publications, Warsaw, 1972, p. 845—850.
- 2.98. *Jha S. S., Bloembergen N.*, Phys. Rev., 171, 891 (1968).
- 2.99. *Aspnes D. E., Rowe J. E.*, Phys. Rev., B5, 4022 (1972).
Aspnes D. E., Surface Sci., 37, 418 (1973).
- 2.100. *Gay J. G., Dow J. D., Burstein E., Pinczuk A.*, в книге: Light Scattering in Solids, Balkanski M. ed., Flammarion Sciences, Paris, 1971, pp. 33—38.
- 2.101. *Peuker K., Bechstedt F., Enderlein R.*, Proc. 12th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Teubner B. G., Stuttgart 1974, pp. 468—472.

3. Резонансное комбинационное рассеяние света

Р. М. Мартин¹⁾, Л. М. Фаликов²⁾

Обычное комбинационное рассеяние света дает информацию о низкоэнергетических возбуждениях молекул, жидкостей и твердых тел. Эта информация, содержащаяся в сдвиге частоты, волновом векторе k и поляризации рассеянного фотона, в основном относится к состояниям, которые имеют энергию в типичном случае менее $5 \cdot 10^{-2}$ эВ, отсчитанную от основного состояния изучаемой системы. Частоты падающего и рассеянного излучений сами по себе являются мало существенными; только их разность несет важную информацию.

В настоящей главе мы детально рассмотрим те аспекты комбинационного рассеяния света, которые относятся к резонансным условиям. Вследствие резонанса мы вводим в процесс непосредственным образом хорошо определенные возбужденные состояния материальной системы и, таким образом, можем изучать их свойства. Следовательно, резонансное комбинационное рассеяние света (РКРС) позволяет нам исследовать спектр вещества в диапазоне энергий порядка энергии самих фотонов, обычно 1—3 эВ для экспериментов в видимой области спектра. В связи с этим мы можем сказать, что РКРС по отношению к обычной спектроскопии комбинационного рассеяния есть то же, что и оптическая спектроскопия по отношению к классической оптике.

Так как основное значение в РКРС имеют частоты падающего и рассеянного фотонов и поскольку их разность является характерным свойством материала, в экспериментах по РКРС исследуются одновременно возбуждения высоких и низких частот, сильно связанные в процессе рассеяния. Мы можем сказать в этом случае, что РКРС похоже на модуляционную спектроскопию, однако с той существенной разницей, что низкочастотная модуляция не осуществляется или не контролируется экспериментатором. Применяемые математические методы «связанных осцилляторов» тем не менее в обоих случаях очень близки.

¹⁾ *Martin Richard M.*, Xerox Corporation, Palo Alto Research Center, Palo Alto, USA.

²⁾ *Falicov Leopoldo M.*, University of California, Physics Department, Berkeley, USA.

Информация, тесно связанная с получаемой в РКРС, может быть получена и из других экспериментов, в частности по поглощению и излучению света и их комбинированному процессу, известному в литературе как флуоресценция — в применении к молекулам или жидкостям или люминесценция — в применении к твердым телам. В частности, люминесценцию, или, более конкретно, «горячую» люминесценцию, трудно отличить от РКРС, и критерии, используемые для проведения различия между этими процессами, в большинстве случаев произвольны и обусловлены используемым теоретическим формализмом или удобствами опыта.

3.1. Главные определения и основные свойства

Чтобы сделать наше изложение более точным и должным образом определить термины, используемые в этой главе, мы посвятим оставшуюся часть введения рассмотрению главных определений и основных свойств явления РКРС.

Системы, которые нас интересуют, состоят из поля излучения, описываемого гамильтонианом излучения \mathcal{H}_R и материальной системы (твердое тело, молекула, атом, жидкость и т. д.), описываемой гамильтонианом \mathcal{H}_M . Излучение и вещество взаимодействуют [3.1] посредством гамильтониана взаимодействия \mathcal{H}_{MR} . Гамильтониан излучения квантуется хорошо известным способом [3.1]. Его квантами являются фотоны с волновым вектором \mathbf{k} , типом поляризации λ , вектором поляризации \mathbf{e}_λ и угловой частотой $\omega_{\mathbf{k}\lambda} = ck$. Энергия, связанная с данным собственным состоянием \mathcal{H}_R , отсчитанная от уровня вакуума, есть

$$W(\{n_{\mathbf{k}\lambda}\}) = \sum_{\mathbf{k}, \lambda} n_{\mathbf{k}\lambda} \hbar \omega_{\mathbf{k}\lambda}. \quad (3.1)$$

В диаграммном представлении, приведенном на фиг. 3.1, фотон описывается штриховой линией.

Материальная система, описываемая гамильтонианом \mathcal{H}_M , имеет энергетический спектр $\{E_n\}$. Энергия основного состояния E_0 принимается равной нулю. Все остальные собственные состояния n имеют энергию возбуждения E_n и в некотором приближении могут описываться как суперпозиция элементарных возбуждений: одноэлектронных, дырочных, экситонных возбуждений, фононов, спиновых волн или плазмонов в твердом теле; электронных, колебательных или вращательных мод в молекуле или электронных возбуждений в атоме. Графические представления некоторых из этих возбуждений показаны на фиг. 3.1.

Рассмотрим процесс рассеяния, графически изображенный на фиг. 3.2, а. Он включает изменение состояния материальной системы от начального к конечному и обмен энергией с полем



Фиг. 3.1. Диаграммное описание различных возбуждений и взаимодействий поля излучения и материальной системы.

Предполагается, что время возрастает слева направо.

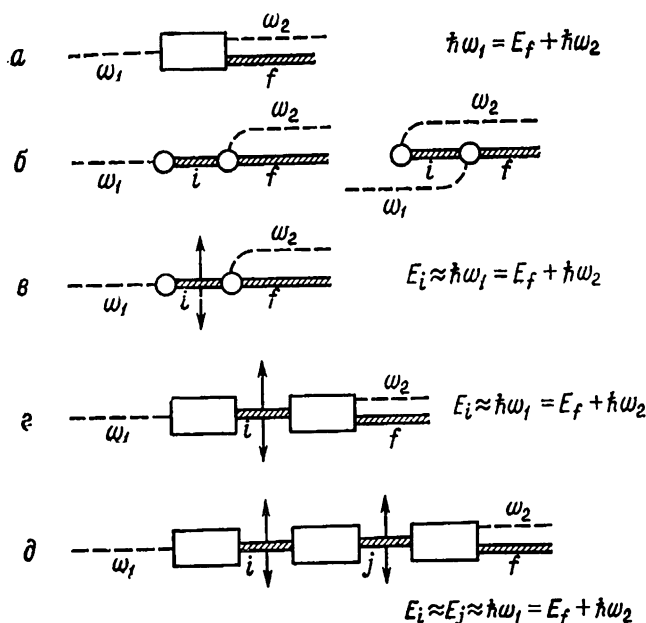
излучения (неупругое рассеяние). Поле излучения может в общем случае либо отдавать энергию материальной системе (стоксова линия), либо получать от нее энергию (антистоксова линия). Этот последний процесс может происходить только тогда, когда материальная система первоначально находится в состоянии, отличном от основного, т. е. в термически или другим способом возбужденном состоянии. Мы ограничимся только случаем стоксовой линии при очень низких температурах. Вначале, как показано на фиг. 3.2, а, материальная система находится в основном состоянии. Начальное состояние содержит, кроме того, фотон ($\mathbf{k}_1\lambda_1$) с частотой ω_1 , который в конечном состоянии превращается в рассеянный фотон ($\mathbf{k}_2\lambda_2$) с частотой ω_2 , оставляя материальную систему в возбужденном состоянии с энергией E_f . Закон сохранения энергии требует

$$\hbar\omega_1 = \hbar\omega_2 + E_f. \quad (3.2)$$

Дифференциальное сечение рассеяния $d\sigma$ для комбинационного рассеяния начального фотона ($\mathbf{k}_1\lambda_1$) с возбуждением рассеянного фотона с частотой в интервале от ω_2 до $(\omega_2 + d\omega_2)$, поляризацией λ_2 и волновым вектором \mathbf{k}_2 , направленным в пределах малого телесного угла $d\Omega$ относительно направления $\hat{\theta}$, дается следующим выражением [3.1]:

$$d\sigma(\mathbf{k}_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_2) = (2\pi/\hbar c) \sum_{\mathbf{k}_2} \sum_f |K_{2f, 10}|^2 \delta(\hbar\omega_2 + E_f - \hbar\omega_1), \quad (3.3)$$

где суммирование по \mathbf{k}_2 ограничено малым объемом в k -пространстве и K есть соответствующий «матричный элемент вы-



Фиг. 3.2. Диаграммное представление.

a — общий процесс комбинационного рассеяния; *б* — два основных матричных элемента для комбинационного рассеяния света; *в* — простейший процесс резонансного комбинационного рассеяния; *г* — процесс резонансного комбинационного рассеяния в общем случае; *д* — двойной резонансный процесс комбинационного рассеяния в общем случае.

сокого порядка» по \mathcal{H}_{MR} , связывающий начальное и конечное состояния (фиг. 3.2, *a*). Приведенное уравнение может быть упрощено посредством суммирования по k_2 . Это дает

$$d\sigma(k_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_2) = [d\Omega/(4\pi^2\hbar^4c^4)] \sum_f' |K_{2f, 10}|^2 (\hbar\omega_1 - E_f)^2, \quad (3.4)$$

где суммирование теперь ограничено теми состояниями, для которых

$$\hbar\omega_2 < \hbar\omega_1 - E_f < \hbar(\omega_2 + d\omega_2). \quad (3.5)$$

Можно выделить три различных случая.

1. Конечные состояния f , удовлетворяющие (3.5), таковы, что E_f находится в дискретной части спектра $\{E_m\}$; это имеет место, например, когда материальной системой является молекула и состояние f есть данная колебательная мода. Если предположить, что существует только одна такая мода, и записать

$$d_1\sigma(k_1\lambda_1; \hat{\theta}\lambda_2) = \int_{\omega_0} d\sigma,$$

то мы получим известный результат [3.1]:

$$d_1\sigma(\mathbf{k}_1\lambda_1; \hat{\theta}\lambda_2) = |K_{2f, 10}|^2 (\hbar\omega_1 - E_f)^2 d\Omega / (4\pi^2 \hbar^4 c^4). \quad (3.6)$$

Частота рассеянного фотона находится в очень узком частотном диапазоне вблизи $\hbar\omega_2 = \hbar\omega_1 - E_f$. Другими словами, спектр рассеянных фотонов имеет контур в виде дельта-функции.

2. Конечные состояния f , удовлетворяющие (3.5), таковы, что E_f находится в непрерывной части спектра $\{E_m\}$; из правил отбора следует, однако, что матричный элемент K отличен от нуля только для одного (или конечного числа) из возможных конечных состояний. Это имеет место в случае обычного комбинационного рассеяния света первого порядка в кристалле, при котором конечное состояние содержит фонон с волновым вектором \mathbf{q} ветви ν с энергией $E_f = \hbar\omega_\nu(\mathbf{q})$. Сохранение квазиимпульса требует, чтобы

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}, \quad (3.7)$$

и поскольку $|k_1| \approx |k_2|$ и оба этих волновых вектора много меньше, чем волновой вектор, соответствующий краю зоны Бриллюэна, то $\mathbf{q} \approx 0$. В этом случае (3.6) также верно, если E_f заменить на $E_f = \hbar\omega_\nu(\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2) \approx \hbar\omega_\nu(0)$.

3. Конечные состояния f в (3.4), удовлетворяющие (3.5), находятся в непрерывной части спектра $\{E_m\}$, и бесконечный (непрерывный) набор этих состояний имеет отличный от нуля матричный элемент K , связывающий их с основным состоянием. Если мы теперь выразим зависимость K от E_f в явном виде и обозначим через $\rho(E_f)$ плотность состояний материальной системы, то (3.4) сведется к

$$d\sigma(\mathbf{k}_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_2) = [d\omega_2 d\Omega / (4\pi^2 \hbar c^4)] (\omega_2)^2 |K(E_f = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)|^2 \rho(E_f = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2). \quad (3.8)$$

Уравнение (3.8) дает отличное от нуля сечение рассеяния для тех частот рассеяния ω_2 , для которых произведение $|K(E_f = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)|^2 \rho(E_f = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2)$ не обращается в нуль. Это приводит к непрерывному спектру для любого направления $\hat{\theta}$. Примером такого случая является обычное комбинационное рассеяние света второго порядка в кристалле, при котором излучаются два фонона ветви ν с волновыми векторами \mathbf{q}_1 и \mathbf{q}_2 . Сохранение квазиимпульса требует, чтобы

$$\mathbf{k}_1 = \mathbf{k}_2 + \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2; \quad (3.9)$$

это условие можно приближенно записать как

$$\mathbf{q}_1 \approx -\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}.$$

Если плотность однофотонных состояний частоты ω_q и ветви ν обозначить через $\rho_{1\nu}(\hbar\omega_q)$, то полная плотность конечных состояний, которая входит в (3.8), при учете закона сохранения квазиимпульса есть

$$\rho(E_f) \equiv \rho_{1\nu}(\hbar\omega_q = E_f/2).$$

Уравнения (3.6) и (3.8) являются основными в теории комбинационного рассеяния света. Вся информация, которую мы ищем, содержится либо в $|K|^2$, либо в произведении $|K|^2\rho$. Следовательно, изучение матричных элементов K является самой важной задачей, оно и служит темой нашего следующего раздела.

3.2. Матричные элементы для комбинационного рассеяния света

Поскольку в процессе комбинационного рассеяния участвуют два фотона (один поглощенный, другой излученный), он является с точки зрения формальной квантовой электродинамики [3.1] процессом второго порядка по \mathcal{H}_{MR} . Два основных матричных элемента второго порядка, которые дают вклад в сечение рассеяния, показаны на фиг. 3.2, б, и их вклад можно записать как

$$K_{2f,10} = \sum_i \left\{ \frac{\langle \omega_2 f | \mathcal{H}_{MR} | 0i \rangle \langle 0i | \mathcal{H}_{MR} | \omega_1 0 \rangle}{\hbar\omega_1 - E_i} + \frac{\langle \omega_2 f | \mathcal{H}_{MR} | \omega_2 \omega_1 i \rangle \langle \omega_2 \omega_1 i | \mathcal{H}_{MR} | \omega_1 0 \rangle}{-\hbar\omega_2 - E_i} \right\}, \quad (3.10)$$

где 0, i и f обозначают основное, промежуточное и конечное состояния материальной системы. Кет-вектор $|\omega_s i\rangle$ обозначает присутствие фотона с частотой ω_s , а $|0i\rangle$ означает, что этот фотон был уничтожен. Полезно сравнить приведенное выше выражение с выражением для обобщенной восприимчивости

$$\chi(\omega) = \sum_i \left\{ \frac{\langle \omega 0 | \mathcal{H}_{MR} | 0i \rangle \langle 0i | \mathcal{H}_{MR} | \omega 0 \rangle}{\hbar\omega - E_i} + \frac{\langle \omega 0 | \mathcal{H}_{MR} | 2\omega i \rangle \langle 2\omega i | \mathcal{H}_{MR} | \omega 0 \rangle}{-\hbar\omega - E_i} \right\}. \quad (3.11)$$

Отметим следующие особенности:

а) оба выражения состоят из членов, которые содержат по два матричных элемента \mathcal{H}_{MR} в числителе и имеют линейно зависящий от частоты знаменатель;

б) в (3.10) и (3.11) первые члены могут стремиться к бесконечности по линейному закону, когда $\hbar\omega_1$ или $\hbar\omega$ приближаются к значению собственной энергии E_i (резонансный знаменатель);

в) числители в (3.11) являются положительно определенными величинами; числители в (3.10) являются произвольными комплексными числами, которые могут интерферировать друг с другом, таким образом частично или полностью взаимно компенсируя свои индивидуальные вклады.

Уравнение (3.10) дает вклад самого низкого порядка в матричный элемент K . В общем случае использование (3.10) является недостаточным для интерпретации экспериментальных данных по РКРС. Это вызвано двумя различными причинами.

1. Спектр $\{E_i\}$ и собственные состояния $|i\rangle$ материальной системы в общем случае неизвестны, и поэтому их следует изучать, используя подходящие приближения. Эти приближения обычно включают описание с помощью квазичастиц или элементарных возбуждений (электронов, дырок, фононов, плазмонов, магнонов и др.) и их многократных взаимодействий. При таком описании матричный элемент K может включать различные порядки теории возмущений по некоторым взаимодействиям между квазичастицами. Например, простой случай однофононного комбинационного рассеяния является по крайней мере процессом первого порядка по электрон-фононному взаимодействию, в то время как двухфононный процесс требует по крайней мере вкладов второго порядка. Приближенное описание спектра $\{E_i\}$ также учитывает, что состояния $|i\rangle$, которые мы включаем в выражение (3.10), не являются истинными собственными состояниями \mathcal{H}_M , и эти состояния соответственно распадаются на другие состояния, имея определенное время жизни τ_i . Это эквивалентно утверждению, что энергия E_i имеет небольшую мнимую компоненту

$$\text{Im}\{E_i\} = \hbar\gamma_i = \hbar/\tau_i, \quad (3.12)$$

которая описывает эффекты, обусловленные конечным временем жизни.

2. Ограничение вторым порядком теории возмущений при рассмотрении K (в 3.10) приводит к пренебрежению важными эффектами, которые существенны во многих случаях. Следует отметить два таких эффекта. Во-первых, многократное взаимодействие вещества и излучения приводит к возбуждению состояний $|i\rangle$ материальной системы с собственным (излучательным) временем жизни. Другими словами, существует вклад в γ_i (3.12), возникающий вследствие многократного поглощения и излучения фотонов. Даже в гипотетическом случае, в котором мы бы точно знали спектр \mathcal{H}_M , эффекты более высокого порядка по \mathcal{H}_{MR} давали бы конечное время жизни для каждого состоя-

ния $|i\rangle$. Во-вторых, многократное взаимодействие фотонов с веществом приводит к образованию смешанных возбуждений, которые могут влиять на интерпретацию процесса комбинационного рассеяния. Например, оптический фонон и фотон или экситон и фотон сильно взаимодействуют, так что образуется поляритон с дисперсионным соотношением, отличным от соотношения для фонона, экситона или фотона. В общем случае взаимодействие фотона с веществом приводит к изменению дисперсионного соотношения для фотона; при этом соответственно изменяются параметры, которые характеризуют распространение фотона (волновой вектор, групповая скорость и т. д.).

Однако важно отметить, что когда все эти замечания учтены, т. е. когда $|i\rangle$ рассматривается как смешанная мода, описываемая только приблизительно посредством суперпозиции различных элементарных возбуждений, и в E_i включены эффекты конечного времени жизни с помощью «довольно малого» мнимого члена, выражение (3.10) является очень хорошим приближением для описания сечений рассеяния при комбинационном рассеянии света (3.6) и (3.8).

Процесс РКРС является таким процессом, при котором частота падающего света ω_1 удовлетворяет соотношению

$$\hbar\omega_1 \approx \text{Re}\{E_i\}, \quad (3.13)$$

где $|i\rangle$ есть состояние материальной системы, которое может быть достигнуто из основного состояния посредством поглощения электромагнитного излучения. Наиболее простой пример РКРС иллюстрируется на фиг. 3.2, в. Он соответствует первой диаграмме на фиг. 3.2, б, примененной к случаю, когда удовлетворено соотношение (3.13). Общий процесс РКРС представлен на фиг. 3.2, г, где прямоугольники содержат все необходимые промежуточные состояния, позволяющие осуществить переход от $|0\rangle$ к $|i\rangle$ и от $|i\rangle$ к $|f\rangle$. Важно отметить, что вблизи резонанса только некоторые из членов в (3.10) дают большой (резонансный) вклад. Чтобы описать в достаточно хорошем приближении частотную зависимость матричных элементов, можно оставить в (3.10) только члены с малыми знаменателями,

$$K_{2f, 10} \approx \sum_{\substack{i \\ E_i \approx \hbar\omega_1}} \frac{\langle \omega_2 f | \mathcal{H}_{MR} | 0i \rangle \langle 0i | \mathcal{H}_{MR} | \omega_1 0 \rangle}{\hbar\omega_1 - \text{Re}\{E_i\} - i\hbar\gamma_i}, \quad (3.14)$$

где сумма ограничена областью энергий вблизи $\hbar\omega_1$. Это означает, что только некоторые, а в общем случае очень малое число из многих диаграмм, которые дают вклад в данный процесс рассеяния света, могут быть резонансными. Например, вторая диаграмма на фиг. 3.2, б, соответствующая сначала излучению, затем поглощению, никогда не может быть резонансной.

Возможно, однако, существование нескольких состояний $|i\rangle$, $|j\rangle$ и т. д. с приблизительно одинаковой энергией $E_i \approx E_j \approx \hbar\omega_1$, которые могут быть в резонансе одновременно. Если используется приближенное описание состояний $|i\rangle$ и $|j\rangle$ и данное возмущение связывает их некоторым известным образом, то могут иметь место также последовательные многократные резонансы, как показано на фиг. 3.2, д. Таким процессам в формальной теории возмущений соответствуют члены, в знаменателях которых два множителя одновременно стремятся к нулю. Резонансное усиление в подобных случаях может приводить к появлению дополнительных особенностей в спектре.

Теперь мы обсудим частотную зависимость K для различных случаев. Аналогично распределению по свойствам конечного состояния $|f\rangle$ в разд. 3.1 мы распределим их в соответствии со спектральными свойствами промежуточного состояния $|i\rangle$.

1. Резонансное состояние i таково, что E_i находится в дискретной части спектра $\{E_m\}$.

2. Хотя E_i попадает в середину области непрерывного спектра $\{E_m\}$, правила отбора приводят к тому, что только одно (или конечное число) из состояний $|i\rangle$ имеет отличный от нуля $\langle\omega_2 f|\mathcal{H}_{MR}|0i\rangle$ или $\langle 0i|\mathcal{H}_{MR}|\omega_1 0\rangle$. Для каждой пары начальных $|\omega_1 0\rangle$ и конечных $|\omega_2 f\rangle$ состояний имеется только одно резонансное промежуточное состояние $|0i\rangle$.

3. Имеется бесконечное (непрерывное) число состояний в резонансной области (3.13).

В первом случае, если существует только одно состояние в резонансной области, можно записать

$$\operatorname{Re}\{E_i\} \equiv \hbar\omega_i, \quad (3.15)$$

$$\langle\omega_2 f|\mathcal{H}_{MR}|0i\rangle \equiv M_{fi}, \quad (3.16)$$

$$\langle 0i|\mathcal{H}_{MR}|\omega_1 0\rangle \equiv M_{i0}. \quad (3.17)$$

Подстановка в (3.14) дает выражение

$$|K_{2f, 10}|^2 \approx \frac{|M_{fi} M_{i0}|^2}{\hbar^2 [(\omega_1 - \omega_i)^2 + \gamma_i^2]}, \quad (3.18)$$

которое следует подставить в (3.6), чтобы получить сечение рассеяния. Можно качественно различить две резонансные области: очень близко к резонансу, $\Delta\omega_1 \equiv |\omega_1 - \omega_i| < \gamma_i$, сечение рассеяния сильно зависит от времен жизни состояний, так же как и в случае резонансной флуоресценции [3.1]

$$|K_{2f, 10}|^2 \approx |M_f M_0|^2 / \hbar^2 \gamma_i^2, \quad \Delta\omega_i \ll \gamma_i; \quad (3.19)$$

если $\Delta\omega_i > \gamma_i$, но вклад i -состояния по-прежнему является доминирующим, то

$$|K_{2f, 10}|^2 \approx |M_f M_0|^2 / \hbar^2 (\omega_1 - \omega_i)^2, \quad \Delta\omega_i \gg \gamma_i. \quad (3.20)$$

Имеется, конечно, непрерывный переход от (3.19) к (3.20), как это следует из (3.18).

Изучение спектра, т. е. зависимости от частоты ω_1 сечений рассеяния (3.6) и (3.8), тесно связано с изучением временной эволюции процесса комбинационного рассеяния. Как известно из квантовой электродинамики [3.1], параметр ширины линии $\hbar\gamma_i$ вследствие эффектов конечного времени жизни прямо связан с временной задержкой между поглощением падающего фотона ω_1 и излучением рассеянного фотона ω_2 . Процесс, описываемый (3.18), имеет типичную экспоненциальную временную зависимость со временем релаксации $\tau_i = 1/\gamma_i$. Посредством обычных фурье-преобразований (или с помощью принципа неопределенности Гейзенберга) мы можем связать резонансную область (3.19) — область с малой неопределенностью в энергии — с медленными процессами и область вне резонанса (3.20) — область с большей неопределенностью в энергии — с быстрыми процессами. Различие между медленными и быстрыми процессами становится заметным только в том случае, если при измерениях существует внешняя временная шкала, задаваемая условиями эксперимента. Например, если падающие фотоны излучаются лазером с малым временем включения и выключения τ_L ($\gamma_i \tau_L \ll 1$), который включается во время $t = 0$ и выключается при $t = T_L$, интенсивность комбинационного рассеяния как функция времени при резонансе $\omega_1 = \omega_i$ есть

$$I(t) \sim \begin{cases} \gamma_i^2 [1 - \exp(-t\gamma_i/2)]^2, & t < T_L, \\ I(T_L) \exp[-\gamma_i(t - T_L)], & t > T_L, \end{cases} \quad (3.21)$$

в то время как вдали от резонанса, $\Delta\omega_i \gg \gamma_i$,

$$I(t) \sim \begin{cases} (\Delta\omega_i)^{-2} [1 - \exp(-t/\tau_L)]^2, & t < T_L, \\ I(T_L) \exp[-2(t - T_L)/\tau_L], & t > T_L. \end{cases} \quad (3.22)$$

Другими словами, при $\Delta\omega_i < \gamma_i$ все процессы являются медленными и зависят главным образом от времен жизни; при $\Delta\omega_i > \gamma_i$ все процессы являются быстрыми (мгновенными) и зависят от экспериментальных условий.

Изложенные выше рассуждения можно просто распространить на системы, которые неоднородно уширены, т. е. являются набором независимых систем (например, молекул), имеющих распределение уровней ω_i вблизи среднего значения ω_{i0} . Эта беспорядочность в ω_i может быть вызвана столкновениями, не-

упорядоченным окружением и т.п. Если вероятность того, что данная система имеет только одно резонансное состояние $|i\rangle$ с энергией между $\hbar\omega_i$ и $\hbar(\omega_i + d\omega_i)$ есть $P(\omega_i)d\omega_i$, то взвешенное среднее значение $|K|^2$ равно

$$|K_{2f, 10}|^2 = |M_{fi}M_{i0}|^2 \int \frac{P(\omega_i)d\omega_i}{\hbar^2 [(\omega_1 - \omega_i)^2 + \gamma_i^2]}. \quad (3.23)$$

Интересно отметить, что в этом специальном случае некоторые члены ансамбля могут находиться в «быстром» режиме $|\omega_i - \omega_1| \gg \gamma_i$, в то время как другие члены могут быть в резонансе или в «медленном» режиме $|\omega_i - \omega_1| \ll \gamma_i$.

Если E_i находится в непрерывной области $\{E_m\}$, но правила отбора допускают только одно состояние $|i\rangle$ в качестве промежуточного состояния (случай 2), то выражение (3.18) по-прежнему справедливо. Важной особенностью в этом случае, однако, является то, что данное состояние $|i\rangle$ будет изменяться в зависимости от волнового вектора, частоты и поляризации падающего и рассеянного фотонов, а также от природы конечного состояния $|f\rangle$. Эта зависимость может иметь важные следствия при интерпретации экспериментальных данных. Например, если имеется непрерывная область возможных конечных состояний (случай 3 разд. 3.1) и однозначное соответствие между конечным состоянием и промежуточным резонансным состоянием $f \leftrightarrow i$ (случай 2 настоящего раздела), то из (3.4) и (3.18) следует

$$d\sigma(k_1\lambda_1; \omega_2\hat{\theta}\lambda_2) = [d\Omega/(4\pi^2\hbar^4c^4)] \sum_f' \left[\frac{|M_{fi}M_{i0}(f)|^2 (\hbar\omega_1 - E_f)^2}{\hbar^2 \{[\omega_1 - \omega_i(f)]^2 + [\gamma_i(f)]^2\}} \right], \quad (3.24)$$

где суммирование проводится с ограничениями, даваемыми (3.5). Суммирование в (3.24) проводится по конечным состояниям, но вследствие однозначного соответствия $f \leftrightarrow i$ оно является также суммированием по промежуточным резонансным состояниям. Следует здесь отметить, что в этом случае мы в действительности суммируем $|K|^2$ по промежуточным состояниям. Так как все промежуточные состояния дают различные конечные состояния, эффекты являются аддитивными, и интерференции не происходит. Этот результат очень похож на результат, соответствующий случаю неоднородного уширения. Разница заключается в том, что матричные элементы M_{fi} и M_{i0} и энергии $\hbar\omega_i(f)$ могут быть некоторыми функциями конечного состояния. Точно так же, как и ранее, имеются вклады от медленного и быстрого рассеяния с относительной интенсивностью, зависящей от конкретных условий.

Если существует несколько дискретных уровней в резонансной области, то могут возникать интерференционные эффекты

между различными членами в (3.14), которые должны складываться перед тем, как K возводится в квадрат:

$$|K_{2f, 10}|^2 = \left| \sum_i \frac{M_{fi} M_{i0}}{\hbar(\omega_1 - \omega_i) - i\hbar\gamma_i} \right|^2. \quad (3.25)$$

Форма резонанса определяется фазой и функциональной зависимостью матричных элементов и положением полюсов. Нет необходимости в перечислении многих возможных случаев, но мы отметим, что формулы, подобные (3.25), которые требуются для определения сечения рассеяния РКРС в широком диапазоне частот, могут давать большое разнообразие типов резонансов.

Наконец, в случае 3 имеется непрерывный спектр состояний i , которые находятся в резонансе с каждой парой начальных $|\omega_{10}\rangle$ и конечных $|\omega_{2f}\rangle$ состояний. В этом частном случае суммирование в (3.14) может быть заменено интегралом

$$K_{2f, 10} \approx \int \frac{M_f(\omega_i) M_0(\omega_i)}{\omega_1 - \omega_i - i\gamma(\omega_i)} \rho_i(E = \hbar\omega_i) d\omega_i, \quad (3.26)$$

который необходимо оценивать в каждом частном случае. Мы отметим также, что (3.26) описывает и случай дискретных состояний, если ρ_i состоит из одной дельта-функции или суммы дельта-функций.

Может представлять интерес расчет (3.26) в случае постоянного $M_f M_0$, постоянного γ и различных видов ρ_i . Если мы возьмем

$$\rho_i(\hbar\omega) = \begin{cases} 0, & \omega < \Delta, \\ \alpha(\omega - \Delta)^{(d-2)/2}, & \Delta < \omega < \Delta + \omega_c, \\ 0, & \omega > \Delta + \omega_c, \end{cases} \quad (3.27)$$

где d есть индекс, представляющий размерность ($d = 1, 2$ или 3), Δ — энергетическая щель и ω_c — граничная энергия, то получим

$$K_{2f, 10} = (M_f M_0 \alpha) \times \begin{cases} \frac{1}{\alpha} \ln \left[\frac{a + \omega_c^{1/2}}{a - \omega_c^{1/2}} \right], & d = 1, \\ \ln \left[\frac{a^2}{a^2 - \omega_c} \right], & d = 2, \\ \left\{ -2\omega_c^{1/2} + a \ln \left[\frac{a + \omega_c^{1/2}}{a - \omega_c^{1/2}} \right] \right\} & d = 3, \end{cases} \quad (3.28)$$

где мы обозначили

$$\alpha = (\omega_1 - \Delta - i\gamma)^{1/2}. \quad (3.29)$$

Резонансный эффект в (3.28) очевиден. В пределе больших времен жизни, $\gamma \rightarrow 0$, когда ω_1 приближается к пороговому значению Δ ; для $|K|^2$ имеет место расходимость $(\omega_1 - \Delta)^{-1}$ в одном измерении, слабая логарифмическая расходимость в двух измерениях и сходящийся результат (возрастание, но не расходимость) в трех измерениях. Важно подчеркнуть, что выражение (3.28) применимо, только если M_f и M_i могут считаться не зависящими от ω_1 . Интересно также отметить, что в предыдущих случаях мы имеем

$$K_{2f, 10}(\omega_1) \approx (M_f/M_0^*) \chi(\omega_1), \quad (3.30)$$

если считать матричные элементы постоянными; $\chi(\omega_1)$ в (3.30) есть резонансный вклад в диэлектрическую восприимчивость. Это верно для дискретного промежуточного состояния, когда $\chi(\omega_1)$ есть функция Лоренца, для случая неоднородного уширения, когда $\chi(\omega_1)$ также учитывает уширение, и для случая непрерывного спектра. Следует подчеркнуть, что χ в (3.30) есть *полная* резонансная восприимчивость. Говоря на языке квазичастиц, она включает не только прямые переходы, но также переходы с участием нескольких возбуждений кристалла, например излучение и поглощение света с участием фонона. Если матричные элементы не могут считаться постоянными, уравнение (3.30), разумеется, неприменимо. Это с очевидностью следует из (3.25), где относительные фазы и величины матричных элементов качественно изменяют форму линии резонанса.

В каждом из рассмотренных примеров природа промежуточных состояний полностью скрыта в матричных элементах. Формальное предположение о постоянстве матричных элементов было необходимым для предыдущего анализа. Это, однако, имеет место лишь в нескольких специальных случаях. Чтобы пойти дальше такого предположения, удобно описывать \mathcal{H}_M с помощью приближенных состояний квазичастиц и ввести в качестве возмущения гамильтониан взаимодействия квазичастица — квазичастица \mathcal{H}'_M . Рассмотрим теперь случай, в котором состояние $|i\rangle$ (приближенное) связывается с $|o\rangle$ посредством

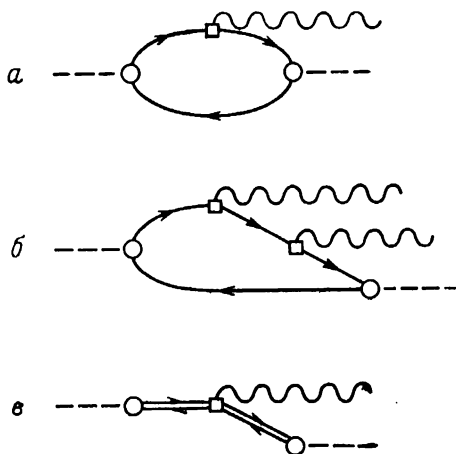
$$M_{io} \equiv \langle i | \mathcal{H}_{MR} | o \rangle,$$

состояние $|j\rangle$ связано с $|f\rangle$ также посредством \mathcal{H}_{MR}

$$M_{fi} \equiv \langle f | \mathcal{H}_{MR} | i \rangle$$

и состояния $|i\rangle$ и $|j\rangle$ связаны друг с другом посредством

$$\mathcal{M}_{ji} \equiv \langle j | \mathcal{H}'_M | i \rangle,$$



Фиг. 3.3. Диаграммное представление процессов комбинационного рассеяния с участием фононов.

a — однофононный процесс, обусловленный возбуждением электронно-дырочной пары; *b* — двухфононный процесс, происходящий посредством возбуждения электронно-дырочной пары; *c* — однофононный процесс, происходящий посредством возбуждения экситона.

Разложение собственных функций и собственных значений \mathcal{H}_M в ряд теории возмущений по \mathcal{H}'_M приводит к новым выражениям для матричного элемента K вблизи резонанса (3.14). В первом порядке по \mathcal{H}'_M мы получаем

$$K_{2f, 10} = \sum_{ij} \left[\frac{M_{ij} \mathcal{K}_{ji} M_{i0}}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_i - i\gamma_i) (\omega_1 - \omega_j - i\gamma_j)} \right]; \quad (3.31)$$

во втором порядке по \mathcal{H}'_M имеем

$$K_{2f, 10} = \sum_{c/k} \left[\frac{M_{fi} \mathcal{K}_{jk} \mathcal{K}_{ki} M_{i0}}{\hbar^3 (\omega_1 - \omega_i - i\gamma_i) (\omega_1 - \omega_k - i\gamma_k) (\omega_1 - \omega_j - i\gamma_j)} \right] \quad (3.32)$$

и т. д. до любого желаемого порядка. В (3.31) и (3.32) так же, как и в (3.14), мы оставили лишь члены, наиболее близкие к резонансу.

Примеры диаграмм более высокого порядка, соответствующих этим уравнениям, приведены на фиг. 3.3. На трех диаграммах рассмотрен наиболее общий случай, при котором излучение взаимодействует непосредственно только с электронной частью материальной системы. Таким образом, вершины, представляющие взаимодействия \mathcal{H}_{MR} , всегда содержат рождение или уничтожение электронных состояний; никакие другие квазичастицы в эти вершины не входят. Следовательно, в (3.31) и

(3.32) состояние $|i\rangle$ является чисто электронным возбужденным состоянием, и состояние $|j\rangle$ содержит в дополнение к возбужденному электронному состоянию квазичастицы, обнаруживаемые в состоянии $|f\rangle$. В первом порядке теории возмущений по \mathcal{H}'_M , как показано в (3.31), матричный элемент \mathcal{M}_{ji} должен рождать квазичастицу (фонон), обнаруживаемую в конечном состоянии. Следовательно, энергия $|j\rangle$ состояния $\hbar\omega_j$ представляет собой сумму электронной энергии $\hbar\omega_j^e$ и энергии конечного состояния $\hbar\omega_f$. Выражение (3.31), таким образом, может быть переписано как

$$K_{2f, 10} = \sum_{ij} \left[\frac{M_{fi} \mathcal{M}_{ji} M_{i0}}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_i^e - i\gamma_i) (\omega_2 - \omega_j^e - i\gamma_j)} \right]. \quad (3.33)$$

Здесь мы использовали закон сохранения энергии (3.2) и отметили, что ω_i^e и ω_j^e являются энергиями чисто электронных возбуждений.

Существуют две различные области для (3.33): 1) область, где только один множитель в знаменателе является резонансным, а другой множитель находится вдали от резонанса; этот второй множитель может считаться постоянным и быть вынесен за знак суммирования по резонансным состояниям; 2) область, где одновременное изменение двух сомножителей в знаменателе является существенным.

Второй случай может быть назван «двойным резонансом» или «многократным резонансом» при использовании более высоких порядков теории возмущений и большем числе сомножителей в знаменателе. Первый случай, очевидно, ведет к результатам такого же вида, как и результаты, даваемые (3.15) — (3.30). Единственное различие состоит в том, что в (3.33) имеются две резонансные области, содержащие одна ω_1 , другая ω_2 . Предполагая, что матричные элементы для взаимодействия между квазичастицами являются постоянными, мы, таким образом, находим

$$K_{2f, 10} = A_1 \chi_e(\omega_1) + A_2 \chi_e(\omega_2). \quad (3.34)$$

В отличие от (3.30) здесь χ_e описывает резонансный вклад в восприимчивость только *электронных* состояний

$$\chi_e(\omega) = \sum_i \left[\frac{M_{0i} M_{i0}}{\hbar (\omega - \omega_i^e - i\gamma_i)} \right]; \quad (3.35)$$

здесь суммирование ограничено лишь возбужденными электронными состояниями, такими, что $\omega_i^e \approx \omega$. Постоянные A_1 и A_2 в (3.34) суть эффективные постоянные связи. В общем они независимы друг от друга. Однако в случаях высокой симметрии

(например, для поляризации фотонов ϵ_1 и ϵ_2 вдоль эквивалентных направлений в кристалле), когда $M_{0i} = M_{ij}$ мы имеем $A_1 \approx A_2^*$. В пределах сделанных приближений выражения (3.34) и (3.35) одинаково пригодны для промежуточных состояний как в непрерывной, так и в дискретной частях спектра.

Можно привести большое число возможных случаев двойного резонанса, например два дискретных уровня, один дискретный уровень и непрерывный спектр и т. д. Обсуждение, если проводить его подробно, включало бы длинное перечисление случаев, подобных случаю с одним резонансным состоянием $|i\rangle$. Поэтому мы ограничим наше обсуждение двумя примерами, представляющими особый интерес; в обоих примерах $|i\rangle$ и $|j\rangle$ находятся в непрерывной части спектра $\{E_m\}$.

В первом случае, который мы хотим обсудить, произведение матричных элементов $(M_{ij}\mathcal{M}_{ji}M_{i0})$ предполагается не зависящим от состояний $|i\rangle$ и $|j\rangle$ внутри мультиплетов $\{|i\rangle\}$ и $\{|j\rangle\}$. Это означает, что мы связываем любое $|i\rangle$ с любым $|j\rangle$ с приблизительно одинаковой силой, а также $|i\rangle$ с $|0\rangle$ и $|j\rangle$ с $|f\rangle$ с постоянной силой независимо от состояний $|i\rangle$ и $|j\rangle$. При этих условиях, которые мы называем условиями независимого двойного резонанса,

$$K_{2f, 10} \approx (M_f \mathcal{M} M_0) \left(\sum_i \frac{1}{\hbar (\omega_1 - \omega_i^e - i\gamma_i)} \right) \times \\ \times \left(\sum_j \frac{1}{\hbar (\omega_2 - \omega_j^e - i\gamma_j)} \right), \quad (3.36)$$

что можно переписать как

$$K_{2f, 10}(\omega_1) \approx (\mathcal{M}/M_i^* M_0^*) \chi_e(\omega_1) \chi_e(\omega_2) \\ \text{для } \begin{cases} \omega_i^e \approx \omega_1, \\ \omega_j^e \approx \omega_2. \end{cases} \quad (3.37)$$

Мы можем интерпретировать (3.36), сказав, что в случае независимого двойного резонанса матричные элементы комбинационного рассеяния света пропорциональны произведению двух функций восприимчивости. Рассмотренный пример может быть подходящим приближением теории возмущений для РКРС молекулой, у которой $|i\rangle$ и $|j\rangle$ — состояния в области непрерывного спектра, соответствующего диссоциации молекулы.

Вторым примером двойного резонанса служит резонанс, называемый двойным связанным резонансом. В этом случае состояния $|i\rangle$ и $|j\rangle$ также находятся в непрерывной области $\{E_m\}$, но \mathcal{M}_{ij} таковы, что вследствие правил отбора не равны нулю компоненты только для одних, строго определенных пар

$i \leftrightarrow j$. Для каждого i имеется только одно j , при котором $\mathcal{M}_{ij} \neq 0$, и наоборот. Если мы изменим обозначения, чтобы сделать эту однозначную связь более очевидной, $i \rightarrow ai$, $j \rightarrow bi$, то

$$K_{2f, 10} = \sum_i \left[\frac{M_{f, bi} \mathcal{M}_{bi, ai} M_{ai, 0}}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_{ai}^e - i\gamma_{ai}) (\omega_2 - \omega_{bi}^e - i\gamma_{bi})} \right], \quad (3.38)$$

что в предположении о постоянстве матричных элементов сводится к

$$K_{2f, 10} \approx (M_f \mathcal{M}_{ba} M_0) \sum_i \left[\frac{1}{\hbar^2 (\omega_1 - \omega_{ai}^e - i\gamma_{ai}) (\omega_2 - \omega_{bi}^e - i\gamma_{bi})} \right]. \quad (3.39)$$

Рассмотрим теперь случай, когда $\omega_{ai}^e = \omega_{bi}^e$, т. е. при рассеянии квазичастицы переходят в одни и те же или вырожденные электронные состояния. Используя тождество

$$\frac{1}{(x-A)(x-B)} \equiv \frac{1}{A-B} \left[\frac{1}{x-A} - \frac{1}{x-B} \right] \quad (3.40)$$

и определение (3.35), можно написать

$$K_{2f, 10} \approx (M_f \mathcal{M}_{ba} / M_0^*) \frac{\chi_e(\omega_1) - \chi_e(\omega_2)}{\hbar(\omega_2 - \omega_1)}. \quad (3.41)$$

Уравнение (3.41) показывает, что $K_{2f, 10}$ включает резонансные свойства восприимчивости как на частоте падающего света ω_1 , так и на частоте рассеянного света ω_2 . Если в частном случае функция $\chi_e(\omega)$ плавно меняется в интервале между ω_2 и ω_1 , то (3.41) можно приближенно записать в виде

$$K_{2f, 10} \approx - (M_f \mathcal{M}_{ba} / M_0^* \hbar) \left[\frac{d\chi_e}{d\omega} \right]_{\omega=\omega_1}. \quad (3.42)$$

Другими словами, матричный элемент для рассеяния света при двойном резонансе с участием фона и при гладко изменяющейся функции $\chi(\omega)$ пропорционален производной от функции восприимчивости по частоте. Часто предполагается, что $(M_f / M_0^*) = 1$ в (3.41) и (3.42). В этом случае можно непосредственно измерять \mathcal{M}_{ba} .

Оценка (3.39) для различных случаев и моделей осуществляется в соответствии со стандартным методом расчета. Обычно делаются следующие замены:

$$\begin{aligned} \omega_{ai} &\equiv \omega, \\ \omega_{bi} &\equiv \Omega(\omega) - (\omega_1 - \omega_2), \end{aligned} \quad (3.43)$$

что дает

$$K_{2f, 10} = (M_f \mathcal{M}_{ba} M_0 / \hbar) \int \frac{\rho_a(E_{ai} = \hbar\omega) d\omega}{(\omega_1 - \omega - i\gamma_a)(\omega_1 - \Omega - i\gamma_b)}. \quad (3.44)$$

В частности, для линейной связи между Ω и ω

$$\Omega = \Omega_0 + \nu\omega, \quad (3.45)$$

и (3.39) принимает вид

$$K_{2f, 10} \approx (M_f \mathcal{M}_{ba} M_0 / \hbar) \int \frac{\rho_a(\hbar\omega) d\omega}{(\omega_1 - \omega - i\gamma)(\omega_1 - \Omega_0 - \nu\omega - i\gamma)}. \quad (3.46)$$

Пример (3.41) представляет собой частный случай (3.46) и соответствует

$$\omega_2 \equiv \omega_1 - \omega_0 = \omega_1 - \Omega_0 \quad (3.47)$$

и $\nu = 1$. Если при этом взять выражение для $\rho_a(\hbar\omega)$, даваемое (3.27), то мы получим хорошо известные результаты, применимые к однофоновому РКРС [3.4—3.8] при $\omega_c \rightarrow \infty$ (большая граничная частота)

$$K_{2f, 10}(\omega_1, \omega_2) \approx \begin{cases} (i\pi/\omega_0) [(1/a) - (1/b)], & d = 1, \\ (1/\omega_0) \ln [a^2/b^2], & d = 2, \\ (i\pi/\omega_0) [a - b], & d = 3, \end{cases} \quad (3.48)$$

где a определено в (3.29) и

$$b \equiv (\omega_2 - \Delta - i\gamma)^{1/2} = (\omega_1 - \omega_0 - \Delta - i\gamma)^{1/2}. \quad (3.49)$$

Результаты (3.48) могут быть также получены непосредственно из (3.39), (3.41) и (3.30) с использованием плотности состояний частного вида (3.27) и (3.28). Мы снова видим, что в случае трех измерений имеет место возрастание, но не расходимость и что существуют расходимости типа $(\omega_1^{-1/2})$ и $(\ln \omega_1)$ для $\omega_1 = \Delta$ и $\omega_1 = \Delta + \omega_0$ в случаях одного и двух измерений соответственно. Эти расходимости имеют такой вид только в пределе $\gamma \rightarrow 0$.

В реальных случаях РКРС часто хорошим приближением является рассмотрение матричных элементов для комбинационного рассеяния в виде линейной комбинации трех типов членов: один резонансный, подобный (3.34), второй резонансный, подобный (3.41), и третий постоянный нерезонансный член. Таким образом, с точностью до членов первого порядка по \mathcal{M}_{ij} мы находим

$$K_{2f, 10} = (1/2)(A_1 + A_2)[\chi_e(\omega_1) + \chi_e(\omega_2)] + B[\chi_e(\omega_1) - \chi_e(\omega_2)](\omega_1 - \omega_2)^{-1} + C. \quad (3.50)$$

Типичные выражения для $\chi_e(\omega)$ даны в (3.28). Коэффициент B в (3.50) зависит через $(A_1 - A_2)$ как от рассеяния внутри одной

электронной оболочки (3.41), так и от рассеяния с переходами между оболочками (3.34). Следует отметить, что χ_e является в точности резонансным вкладом в электронную восприимчивость. Однако если другие вклады в полную восприимчивость χ можно считать постоянными, то (3.50) также может выполняться, если при этом χ_e заменить полной восприимчивостью $\chi(\omega)$ и дать другую интерпретацию постоянной C .

Полезно отметить, что свойства РКРС, связанные с $\chi(\omega_1)$, называются резонансами в выходном канале, а свойства, связанные с $\chi(\omega_2)$, — резонансами во входном канале. В каждом рассмотренном нами случае сделанные предположения привели к резонансам, которые могли быть описаны с помощью резонансов во входных и выходных каналах.

В общем случае могут иметь место резонансы другого типа, которые характерны только для многократных резонансов. Это можно видеть из (3.46). Если при однозначном соответствии $i \leftrightarrow j$ двух последовательных резонансных состояний энергия E_i возрастает, в то время как E_j падает, или наоборот, то имеет место очень сильное возрастание $K_{2f, 10}$. Этого дополнительного возрастания не происходит, если E_i и E_j изменяются в том же направлении. Чтобы нагляднее представить этот эффект, полезно принять плотность состояний в (3.46) за постоянную величину $\rho_0(\hbar\omega) = \rho_a$. Интеграл от $-\infty$ до $+\infty$ непосредственно вычисляется, и мы имеем

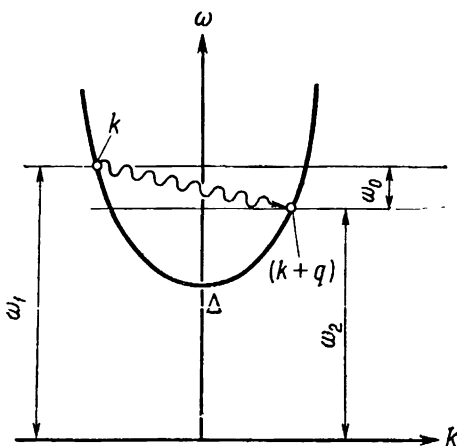
$$K_{2f, 10} \approx (M_f M_{ba} M_0 \rho_a / \hbar) \times \begin{cases} 0, & \text{если } \nu > 0, \\ 2\pi i (1 + |\nu|)^{-1} [(\Omega_1 - \omega_i) + i\gamma]^{-1}, & \text{если } \nu < 0, \end{cases} \quad (3.51)$$

где

$$\Omega_1 \equiv \Omega_0 / (1 + |\nu|).$$

Рассмотрение (3.51) показывает, что при этой довольно нереальной модели имеет место фазовая компенсация (полная компенсация в данном случае), когда $\nu > 0$, и возрастание рассеяния с лоренцевой формой линии резонанса при $\nu < 0$. Компенсация при $\nu > 0$ возникает вследствие отрицательной интерференции двух полюсов в (3.46). Эти два типа резонансного поведения, как показал Якоби [3.67], являются характерной чертой двойного резонанса.

Чтобы обсудить применимость формулы (3.50) к РКРС в кристаллах и появление дополнительной структуры, предсказываемой (3.51), рассмотрим одномерный полупроводниковый кристалл. Предположим, что электронная зона с конечной эффективной массой и прямая дырочная зона (бесконечная эффективная масса), представленные на фиг. 3.4, описывают электронные



Фиг. 3.4. РКРС первого порядка, соответствующее диаграмме, представленной на фиг. 3.3, а.

Парабола описывает дисперсионное соотношение для электронного промежуточного состояния. Представленное рассеяние соответствует случаю двойного резонанса, который имеет место при таком волновом векторе q , когда одновременно находятся в резонансе два промежуточных состояния.

состояния. Энергия возбуждений является функцией только импульса электрона

$$E_{ai}(k) \equiv \hbar\omega_{ai} = \hbar\Delta + \hbar^2 k^2/2m. \quad (3.52)$$

Второе резонансное состояние $|j\rangle$ имеет тот же вид, что и $|i\rangle$, но оно содержит фотон с известной частотой $\omega_0(q)$ и волновым вектором $(-q)$. Закон сохранения волнового вектора тогда требует, чтобы (фиг. 3.4)

$$E_{bj} \equiv \hbar\omega_{bj} = \hbar(\omega_0 + \Delta) + \hbar^2(k+q)^2/2m. \quad (3.53)$$

Предполагая, что матричные элементы $(M_0 \mathcal{M}_{ab} M_f)$ постоянны, используя определения (3.52) и (3.53) и считая, что граничный импульс в k -пространстве k_c таков, что $k_c \gg q$, выражение (3.39) можно свести к

$$K_{2f, 10}(\omega_1, \omega_2) \approx (M_f \mathcal{M}_{ab} M_0 / \hbar^2) \times \\ \times \int_{-\infty}^{\infty} \frac{(L/2\pi) dk}{[\omega_1 - \Delta - i\gamma - \hbar k^2/2m][\omega_2 - \Delta - i\gamma - \hbar(k+q)^2/2m]}, \quad (3.54)$$

где L есть длина, по которой нормирована система. Этот интеграл может быть непосредственно вычислен:

$$K_{2f, 10}(\omega_1, \omega_2) = (M_f \mathcal{M}_{ab} M_0) (4\pi i m^2 / \hbar^4) (L/2\pi) \times \\ \times \left\{ \frac{1}{x_1 [(x_1 + q)^2 - x_2^2]} + \frac{1}{x_2 [(x_2 - q)^2 - x_1^2]} \right\}, \quad (3.55)$$

здесь мы обозначили

$$\begin{aligned} \hbar\kappa_1^2/2m &\equiv \omega_1 - \Delta - i\gamma, \quad \text{Im}\{\kappa_1\} > 0, \\ \hbar\kappa_2^2/2m &\equiv \omega_2 - \Delta - i\gamma = \omega_1 - \omega_0 - \Delta - i\gamma, \quad \text{Im}\{\kappa_2\} > 0. \end{aligned} \quad (3.56)$$

Простое преобразование уравнения (3.55) дает следующее выражение для матричного элемента комбинационного рассеяния света:

$$K_{2f, 10}(\omega_1, \omega_2) = (-M_f \mathcal{M}_{ab} M_0) (2\pi i m^2 / \hbar^4) (L/2\pi) \times \\ \times \frac{i}{\kappa_1 \kappa_2} \left[\frac{i}{\kappa_1 + \kappa_2 + q} + \frac{i}{\kappa_1 + \kappa_2 - q} \right]. \quad (3.57)$$

Это выражение описывает резонанс с соответствующим уширением в случае одного измерения $(\omega_1 - \omega_R)^{-1/2}$ при резонансной частоте $\omega_R = \Delta$, при $\omega_R = \Delta + \omega_0$, и, если

$$\hbar q^2/2m > \omega_0, \quad (3.58)$$

оно описывает также резонанс лоренцева типа при

$$(2m/\hbar) [(\omega_R - \Delta)^{1/2} + (\omega_R - \Delta - \omega_0)^{1/2}] = q. \quad (3.59)$$

Этот результат можно интерпретировать следующим образом: в подобном одномерном случае всегда имеются два пороговых резонанса при $\omega_1 = \Delta$ (входной канал) и $\omega_2 = \Delta$ (выходной канал). Для любого q , которое удовлетворяет (3.58), имеется добавочный резонанс при значении ω_1 , удовлетворяющем (3.59). Наоборот, для любого $\omega_1 > \Delta + \omega_0$ имеется одно значение q , которое удовлетворяет (3.59) и дает дополнительный резонанс. Это, конечно, эффект, рассмотренный в (3.50), поскольку, как видно из фиг. 3.4, для достаточно больших (и фиксированных) значений q энергия состояния, стоящего слева, уменьшается, в то время как энергия правого состояния возрастает.

Подобный эффект двойного резонанса происходит в двух и трех измерениях. Условия резонанса такие же, (3.58) и (3.59), но частотная зависимость резонанса изменяется на зависимость типа обратный квадратный корень для $d = 2$ и на логарифмическую зависимость для $d = 3$. В общем случае двойной резонанс в обычной критической точке в случае d измерений имеет форму простого резонанса в случае $d - 1$ измерений.

Важно отметить, что рассмотренные выше условия выполняются только для волновых векторов, много больших, чем волновые векторы фотонов. Таким образом, для типичного случая РКРС первого порядка, в котором значения импульсов определяются сохранением волновых векторов

$$|\mathbf{q}| = |\mathbf{k}_1| - |\mathbf{k}_2| \sim \omega_1/c,$$

матричный элемент для комбинационного рассеяния только слабо зависит от волновых векторов \mathbf{k}_1 , \mathbf{k}_2 и \mathbf{q} . Такой матричный элемент можно разложить по степеням волнового вектора q . Например, (3.57) можно представить как

$$K_{2f, 10} (M_f \mathcal{M}_{ab} M_0) (\pi i m^2 / \hbar^3) (L/2\pi) \times \\ \times \frac{1}{\omega_1 - \omega_2} \left[\frac{1}{\kappa_1} - \frac{1}{\kappa_2} \right] \left[1 + \frac{1}{2} \frac{q^2}{(\kappa_1 + \kappa_2)^2} + \dots \right]. \quad (3.60)$$

Первый член, не зависящий от q , соответствует одномерному случаю (3.41). Этот простой пример показывает, что в общем случае соотношение (3.50) описывает адекватно РКРС первого порядка в кристалле, когда мы пренебрегаем зависимостью матричного элемента от волнового вектора. Второй член в (3.60), который может быть важным в РКРС, как это обсуждается в разд. 3.3, вводит новый вид резонанса: особенности имеют место только при входном и выходном резонансах, но общая форма линии изменена посредством множителя $(\kappa_1 + \kappa_2)^2$. Только когда q сравним с $\kappa_1 + \kappa_2$, возникает новая особенность. Как это будет видно ниже, новые резонансные свойства ясно заметны в двухфононном рассеянии.

Наконец, рассмотрим случай 3, когда имеется непрерывный спектр конечных состояний. Главным примером может служить двухфононное рассеяние в кристаллах. Если учитывать ангармонические эффекты, при которых в одной вершине (вершина с четырьмя квазичастицами) излучаются два фонона, то все матричные элементы как функции частот падающего фотона имеют ту же форму линии резонанса, что и в случае однофононного рассеяния. Однако, когда мы рассматриваем случай последовательного излучения, как на фиг. 3.3, б, существенным является матричный элемент более высокого порядка (3.32); в этом случае форма линии резонанса может резко меняться. Вследствие однозначного соответствия между промежуточными и конечными состояниями с учетом предположения о постоянстве матричных элементов выражение (3.32) преобразуется к

$$K_{2f, 10} = (M_{fc} \mathcal{M}_{cb} \mathcal{M}_{ba} M_{a0} / \hbar^3) \times \\ \times \sum_i \left[\frac{1}{(\omega_1 - \omega_{ai} - i\gamma_{ai})(\omega_1 - \omega_{bi} - i\gamma_{bi})(\omega_1 - \omega_{ci} - i\gamma_{ci})} \right]. \quad (3.61)$$

Оценка (3.61) связана с некоторыми дополнительными трудностями, но в общем случае она осуществляется в соответствии с общим методом, рассмотренным для двойных резонансов. Например, для случая, представленного на фиг. 3.3, б, если первый фонон имеет волновой вектор \mathbf{q}_1 , а второй — волновой вектор \mathbf{q}_2 ,

то сохранение квазиимпульса требует

$$\begin{aligned} \mathbf{q}_1 + \mathbf{q}_2 &\approx 0, \\ \mathbf{q}_1 &\approx -\mathbf{q}_2 = \mathbf{q}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Если, кроме того, два фотона принадлежат той же ветви ν

$$\omega_\nu(\mathbf{q}) = \omega_\nu(-\mathbf{q}) \equiv \omega_q, \quad (3.63)$$

то сохранение энергии учитывается выражением

$$\omega_2 - \omega_1 = 2\omega_q, \quad (3.64)$$

и для случая внутризонного рассеяния можно записать

$$\begin{aligned} \omega_{ai} &= \Delta + \hbar k^2/2m, \\ \omega_{bi} &= \Delta + \hbar(\mathbf{k} + \mathbf{q})^2/2m + \omega_q, \\ \omega_{ci} &= \Delta + \hbar k^2/2m + 2\omega_q. \end{aligned} \quad (3.65)$$

Тогда в предположении, что матричные элементы постоянны, (3.61) сводится к

$$\begin{aligned} K_{2f, 10} &= -(M_f \mathcal{M}^2 M_0) (8m^3/\hbar^6) \times \\ &\times \int \frac{(L/2\pi)^d d^d k}{(k^2 - \kappa_1^2) [(k + q)^2 - \kappa_2^2] (k^2 - \kappa_3^2)}, \end{aligned} \quad (3.66)$$

где

$$\begin{aligned} \hbar \kappa_1^2/2m &\equiv \omega_1 - \Delta - i\gamma, \\ \hbar \kappa_2^2/2m &\equiv \omega_1 - \Delta - \omega_q - i\gamma, \\ \hbar \kappa_3^2/2m &\equiv \omega_1 - \Delta - 2\omega_q - i\gamma, \\ \text{Im } \kappa_i &> 0. \end{aligned} \quad (3.67)$$

Отсюда

$$\begin{aligned} K_{2f, 10} &= -(M_f \mathcal{M}^2 M_0) (8m^3/\hbar^6) [1/(\kappa_1^2 - \kappa_3^2)] \times \\ &\times \int \left\{ \frac{(L/2\pi)^d d^d k}{(k^2 - \kappa_1^2) [(k + q)^2 - \kappa_2^2]} - \frac{(L/2\pi)^d d^d k}{(k^2 - \kappa_3^2) [(k + q)^2 - \kappa_2^2]} \right\}, \end{aligned} \quad (3.68)$$

где два интеграла подобны интегралу в (3.54); в случае одного измерения $d = 1$ они полностью идентичны. Следовательно, можно видеть, что (3.68) имеет резонансы для фиксированного q при значениях ω_1 , равных Δ , $\Delta + \omega_q$, $\Delta + 2\omega_q$, а также для ω_1 , соответствующих

$$\begin{aligned} (2m/\hbar)^{1/2} [(\omega_1 - \Delta)^{1/2} + (\omega_1 - \omega_q - \Delta)^{1/2}] &= q, \\ (2m/\hbar)^{1/2} [(\omega_1 - \omega_q - \Delta)^{1/2} + (\omega_1 - 2\omega_q - \Delta)^{1/2}] &= q, \\ \hbar q^2/2m &> \omega_q. \end{aligned} \quad (3.69)$$

Другими словами, имеются пять возможных резонансных пиков для фиксированного волнового вектора q .

Резонансы при Δ и $(\Delta + 2\omega_q)$ представляют собой знакомые нам входные и выходные резонансы с такой же функциональной формой, что и у восприимчивости χ . Резонанс при $(\Delta + \omega_q)$ имеет ту же форму. Он является промежуточным входным резонансом, и мы видим, что он ослаблен вследствие взаимной компенсации двух членов в интеграле (3.68). Два последних резонанса (3.69) являются двойными резонансами, не связанными ни с какой структурой в частотной зависимости восприимчивости. Если бы волновой вектор фононов можно было сохранять в эксперименте постоянным (например, если дисперсия по ω_q достаточно велика, так что данная часть спектра может быть приписана малой области векторов q), то возрастание рассеяния при этих двойных резонансах можно было бы в принципе измерить. Большой интерес представляет тот факт, что они являются более резкими, чем обычные пороговые резонансы, и имеют место только для фононов с значениями $|q|$, большими, чем минимальное значение, даваемое (3.69).

Следует отметить, что для фиксированной частоты ω_1 вблизи резонанса форма линии резонанса в сечении рассеяния как функции ω_2 определяется матричным элементом $K_{2f, 10}$. В настоящих примерах при постоянном \mathcal{M} величина $|K_{2f, 10}|^2$ уменьшается как q^{-4} для больших q . Даже в случае трех измерений это уменьшение матричного элемента превосходит возрастание плотности конечных состояний, пропорциональное q^2 , и соответственно вызывает пик в интенсивности двухфононного комбинационного рассеяния. Таким образом, в действительности спектр двухфононного рассеяния вблизи резонанса отличается от обычной монотонной частотной зависимости типа корень квадратный и имеет пик для фононов с такими q и ω_q , при которых выполняются условия для двойного резонанса. В случае меньшего числа измерений этот пик должен быть более резким. Кроме того, если матричный элемент электрон-фононного взаимодействия \mathcal{M} изменяется с q , как в случае фрёлиховского взаимодействия [3.9—3.12], когда $\mathcal{M} \sim q^{-1}$ для больших q , то $K_{2f, 10}$ может иметь резкий пик при волновых векторах q , больших по сравнению с волновыми векторами фотонов, но часто малым по сравнению с волновыми векторами у границ зоны Бриллюэна.

3.3. Гамильтонианы, симметрия и правила отбора

В этом разделе мы кратко обсудим различные гамильтонианы, используемые при изучении явления РКРС, рассмотрим их свойства симметрии и правила отбора, вытекающие из свойств симметрии.

Наиболее важным членом в гамильтониане, который главным образом ответствен за РКРС, является \mathcal{H}_{MR} , описывающий взаимодействие вещества и излучения. Этот член может быть записан как [3.1]

$$\mathcal{H}_{MR} = (|e|/mc) \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha}), \quad (3.70)$$

где суммирование проводится по всем электронам α в материальной системе, \mathbf{p}_{α} — импульс электрона α и $\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})$ — квантованный векторный потенциал поля излучения, измеренный в области электрона α :

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = [2\pi c^2 \hbar / V_R]^{1/2} \sum_{\lambda} \omega_{\lambda}^{-1/2} \times \\ \times \epsilon_{\lambda} \{a_{\lambda} \exp(i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}) + a_{\lambda}^{\dagger} \exp(-i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r})\}. \quad (3.71)$$

В (3.71) V_R есть объем, по которому нормировано поле излучения, λ указывает фотонную моду с волновым вектором \mathbf{k}_{λ} и поляризацией ϵ_{λ} , a_{λ} и a_{λ}^{\dagger} — соответственно операторы уничтожения и рождения фотона. Единственными отличными от нуля матричными элементами a_{λ} и a_{λ}^{\dagger} являются

$$\langle n_{\lambda} | a_{\lambda}^{\dagger} | n_{\lambda} - 1 \rangle = \langle n_{\lambda} - 1 | a_{\lambda} | n_{\lambda} \rangle = (n_{\lambda})^{1/2}. \quad (3.72)$$

В (3.70) мы пренебрегли членами, пропорциональными $|\mathbf{A}(\mathbf{r}_{\alpha})|^2$, которые не являются резонансными. При вычислении матричных элементов \mathcal{H}_{MR} поле излучения дает множитель, который равен либо нулю, либо $(n_{\lambda})^{1/2}$. Часть системы, связанная с веществом, дает другой множитель, который есть либо

$$\mathbf{P}_{12, \lambda} = \langle 1 | \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha} \exp(i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}) | 2 \rangle \quad (3.73)$$

для поглощения фотона, либо

$$\mathbf{P}_{12, \lambda}^{\dagger} = \langle 1 | \sum_{\alpha} \mathbf{p}_{\alpha} \exp(-i\mathbf{k}_{\lambda} \cdot \mathbf{r}_{\alpha}) | 2 \rangle \quad (3.74)$$

для излучения фотона.

Так как длина волны света велика по сравнению с размерами атомов, матричные элементы могут быть оценены посредством мультипольного разложения экспоненциальных множителей в (3.73) и (3.74). Например, основной матричный элемент для поглощения фотона в (3.10) можно записать как

$$\langle 0i | \mathcal{H}_{MR} | \omega_1 0 \rangle = (|e|/mc) [2\pi c^2 \hbar / V_R]^{1/2} \omega_1^{1/2} \times \\ \times \sum_{\alpha} \{ \epsilon_1 \cdot \langle i | \mathbf{p}_{\alpha} | 0 \rangle + i \epsilon_1 \cdot \langle i | \mathbf{p}_{\alpha} \cdot \mathbf{r}_{\alpha} | 0 \rangle \cdot \mathbf{k}_1 + \dots \}. \quad (3.75)$$

Первый член в разложении (3.75) есть электрический диполь, второй — электрический квадруполь и магнитный диполь и т. д.

Обычно оставляют только электрический дипольный член [3.1, 3.9], так как он примерно в $\alpha^{-1} = 137$ раз больше, чем члены более высокого порядка. При этих условиях $\langle 0i | \mathcal{H}_{MR} | \omega_1 0 \rangle$ есть матричный элемент ϵ_λ -компоненты оператора полного импульса. Он зависит от поляризации фотона ϵ_λ , но не от направления распространения или длины волны фотона.

В дипольном приближении гамильтониан \mathcal{H}_{MR} не связывает состояния одной и той же четности. Существование в системе центра инверсии ограничивает число состояний, которые могут служить в качестве промежуточных состояний в РКРС. Кроме того, билинейная зависимость $K_{2f, 10}$ от \mathcal{H}_{MR} требует, чтобы конечное состояние имело ту же четность, что и основное состояние, т. е. $|f\rangle$ не может быть нечетным состоянием. В общем случае билинейная зависимость $K_{2f, 10}$ от векторов поляризации может быть использована для введения тензора комбинационного рассеяния света \mathbf{R} , который определяет матричные элементы для любого направления поляризации падающего и рассеянного фотонов

$$K_{2f, 10} = \epsilon_1 \cdot \mathbf{R} \cdot \epsilon_2. \quad (3.76)$$

Тензор \mathbf{R} является функцией частот фотонов ω_1 и ω_2 и зависит от свойств конечного состояния $|f\rangle$. Отличные от нуля компоненты \mathbf{R} , соответствующие различной симметрии состояния $|f\rangle$ и различным кристаллическим классам, подробно обсуждались в дипольном приближении и представлены в таблицах Лоудона [3.9]. Вся эта информация содержится в явном виде в матричных элементах M и \mathcal{M} предыдущего раздела.

Электрический квадрупольный член в (3.75) соответствует другим правилам отбора. Он связывает состояния одинаковой четности. Если в общем выражении (3.10) используются один электрический квадрупольный и один электрический дипольный матричные элементы для \mathcal{H}_{MR} , то конечное состояние при рассеянии света $|f\rangle$ может иметь противоположную четность по отношению к $|0\rangle$, т. е. оно может быть нечетным. В этом частном случае мы можем ввести два тензора комбинационного рассеяния третьего ранга $\mathbf{R}^1(f, \omega_1, \omega_2)$ и $\mathbf{R}^2(f, \omega_1, \omega_2)$, таких, что

$$K_{2f, 10} = \sum_{\alpha, \beta, \gamma=1}^3 \epsilon_{1\alpha} \epsilon_{2\beta} (R_{\alpha\beta\gamma}^1 k_{1\gamma} + R_{\alpha\beta\gamma}^2 k_{2\gamma}). \quad (3.77)$$

Эти определения могут быть непосредственно распространены на случай более высоких мультиполей.

Правила, которые мы сейчас описали, в случае РКРС являются «мягкими» правилами отбора. Одна из причин их нарушения заложена в самой природе механизма резонансного возрастания. Возрастание рассеяния вследствие близости к ре-

зонансу «запрещенного» электрического квадрупольного или магнитного дипольного перехода может быть в общем случае больше, чем понижающий множитель $\sim (137)^2$, характеризующий отношение интенсивностей дипольного и квадрупольного рассеяния, и, следовательно, обычно «запрещенные» линии могут проявляться с необычно большой интенсивностью. Другими словами, интенсивности «запрещенных» линий в РКРС могут быть больше (и это часто имеет место), чем интенсивности обычных «разрешенных» вне резонанса линий. Это нарушение правил отбора также наблюдается для полярных колебаний, вообще разрешенных в комбинационном рассеянии, но запрещенных в данной поляризационной конфигурации.

Второй причиной нарушения обычных правил отбора является тот факт, что в РКРС промежуточные состояния $|i\rangle$ часто имеют большую пространственную протяженность a , например экситоны Ванье. В этих случаях параметр разложения ka может быть большим, что приводит к эффектам пространственной дисперсии как в восприимчивости, так и в матричных элементах комбинационного рассеяния. Соответствующие примеры обсуждаются в разд. 3.4.

Обсуждение гамильтониана \mathcal{H}_M , соответствующего материальной системе, зависит, конечно, от рассматриваемой системы, и его трудно проводить в общей форме без учета конкретных особенностей. В наиболее общих случаях \mathcal{H}_M состоит из нескольких членов, в число которых входят:

а) электронная часть, представляющая квазичастицы (электроны и дырки в твердом теле) или одночастичные возбуждения системы;

б) член, соответствующий электрон-электронному взаимодействию, который описывает образование экситонов и других более сложных многочастичных и коллективных возбуждений;

в) член, соответствующий движению ядер, который описывает фононы в твердом теле и вращательные, трансляционные и колебательные движения в молекуле или жидкости;

г) спиновый (магнетонный) гамильтониан, который описывает магнитные свойства твердого тела или жидкости с помощью локализованных атомных или молекулярных спинов;

д) набор членов, соответствующих различным взаимодействиям, электрон-фононным, электрон-магнетонным, фонон-фононным, фонон-магнетонным и т. п.

Какие из этих членов следует считать «основными» и какие рассматривать в качестве «возмущений», зависит решающим образом от типа изучаемой проблемы. Наиболее часто рассматриваются случаи фононов в диэлектрических кристаллах. При этом «невозмущенная» часть гамильтониана состоит из электронного вклада (электроны и дырки), фононного вклада и

в некоторых случаях вклада электронно-дырочного взаимодействия (экситоны). «Возмущающей» частью гамильтониана \mathcal{H}_M является электрон-фононное взаимодействие, которое в общем виде может быть записано как

$$\mathcal{H}_M^1(e-p) = V_c^{-1/2} \sum_{\nu\alpha} \{ \theta(\nu \mathbf{r}_\alpha) \exp(i\mathbf{q}_\nu \cdot \mathbf{r}_\alpha) b_\nu + \theta^*(\nu, \mathbf{r}_\alpha) \exp(-i\mathbf{q}_\nu \cdot \mathbf{r}_\alpha) b_\nu^\dagger \}, \quad (3.78)$$

где \mathbf{r}_α — координата электрона α ; V_c — объем кристалла; ν — фононная мода с волновым вектором \mathbf{q}_ν ; b_ν и b_ν^\dagger — соответственно операторы уничтожения и рождения фонона ν ; $\theta(\nu, \mathbf{r})$ — функция координаты электрона, зависящая от волнового вектора и поляризации фонона, ее свойства в значительной степени определяются пространственной протяженностью взаимодействия. Для заданной ветви оптических фононов в диэлектрике θ может быть обычным деформационным потенциалом (DP) [3.13, 3.14] или так называемым фрёлиховским взаимодействием (F) [3.9—3.12]. В приближении деформационного потенциала $\theta = \theta_{DP}$ взаимодействие является короткодействующим. В этом случае в расчетах матричных элементов электрон-фононного взаимодействия зависимостью от волнового вектора можно пренебречь. Тогда правила отбора определяются симметрией фононов с $\mathbf{q} = 0$, а матричные элементы \mathcal{H}_{MR} и члены их мультипольного разложения — по описанному выше методу.

Фрёлиховское взаимодействие является дальнедействующим, и его можно записать в q -пространстве как

$$\theta_F(\nu, \mathbf{r}) = (\gamma_\nu/q) e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}}, \quad (3.79)$$

где γ_ν определяется макроскопическим электрическим полем, сопровождающим фонон. Коэффициент γ_ν равен нулю до тех пор, пока фонон ν не имеет продольной компоненты. Важной особенностью (3.79) является то, что в добавление к обычному междузонному вкладу в рассеяние оно дает дополнительный внутризонный матричный элемент. Когда в матричный элемент для комбинационного рассеяния света подставляется первый член в разложении (3.79) по степеням q , пропорциональный q^{-1} , матричный элемент всегда равен нулю вследствие компенсации двух равных вкладов противоположного знака от электрона и дырки, созданных фотоном. Это с очевидностью следует из того факта, что фотон может создавать только нейтральные (незаряженные) экситоны в твердом теле. Линейный член описывает междузонный электрооптический эффект. Важный квадратичный член в мультипольном разложении экспоненты в (3.79) имеет вид

$$\theta_F \rightarrow -(\gamma_\nu/q) (\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})^2$$

и является линейным по q . Этот член не компенсируется, когда учитываются вклады от электрона и дырки, и он может дать сильно зависящий от q вклад в матричный элемент для комбинационного рассеяния [3.10—3.12]. В этом случае, если оба матричных элемента \mathcal{H}_{MR} соответствуют дипольным переходам, матричный элемент для рассеяния света может быть записан как

$$K_{2f, 10} = \sum_{\alpha\beta\gamma-1}^3 P_{\alpha\beta\gamma}^1 \epsilon_{\alpha} \epsilon_{\beta} q_{\gamma}. \quad (3.80)$$

Поскольку при фоновом РКРС первого порядка

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2,$$

сечение рассеяния очень сильно зависит от угла рассеяния фотонов.

В качестве конкретного примера этого эффекта рассмотрим одномерный случай, характеризуемый соотношением (3.60). При этом $\mathcal{M}_{ab} \sim (\gamma/q)$, и матричный элемент принимает вид

$$K_{2f, 10} = \frac{1}{2} (\gamma a) (q a) \left(\frac{M_f}{M_0^*} \right) \frac{\chi_e(\omega_1) - \chi_e(\omega_2)}{\hbar(\omega_1 - \omega_2)}, \quad (3.81)$$

где a есть характеристическая длина

$$a = (\kappa_1 + \kappa_2)^{-1} = (\hbar/2m)^{1/2} [(\omega_1 - \Delta - i\gamma)^{1/2} + (\omega_2 - \Delta - \gamma)^{1/2}]^{-1}. \quad (3.82)$$

Матричный элемент (3.81) описывает такие же входные и выходные резонансы, что и (3.41), разница заключается лишь в дополнительных множителях в (3.81). Частотная зависимость характеристической длины a , даваемая (3.82), явно имеет резонансный характер. Максимальное значение $|a|$ достигается при $\omega_2 < \Delta < \omega_1$. Для эффективной массы электрона $0,1m_e$ (малая масса) и энергии фонона $0,025$ эВ

$$|a|_{\max} \approx (\hbar/2m\omega_0)^{1/2} \approx 35 \text{ \AA}.$$

При этой большой характеристической длине

$$qa = 2\pi a/\lambda \sim 0,2,$$

и, следовательно, мы можем ожидать сильных зависящих от волнового вектора взаимодействий. Дальнедействующий характер фрёлиховского взаимодействия виден в (3.81), откуда следует также, что фрёлиховская энергия связи γa пропорциональна характеристической длине a . По этой причине можно ожидать, что фрёлиховское взаимодействие дает большой вклад

в РКРС в полярных веществах вблизи критических точек. Подобные рассуждения могут быть применены к РКРС вблизи экситонных состояний большого радиуса, когда матричный элемент имеет вид (3.81), но a имеет частотную зависимость, отличную от (3.82). В этом случае вблизи экситонного резонанса a представляет собой радиус экситона [3.10—3.12].

3.4. Обсуждение специальных случаев

Предыдущие разделы были посвящены изложению теоретических основ, необходимых для понимания процесса взаимодействия света с веществом. Из общей теории взаимодействия материальной системы и системы излучения были получены выражения для сечения рассеяния при неупругом рассеянии света и было рассмотрено рассеяние в тех случаях, когда фотоны находятся в резонансе или вблизи резонанса с возбужденными электронными состояниями вещества. Естественная схема классификации такого резонансного комбинационного рассеяния, как было показано, основана на разделении конечных и резонансных промежуточных состояний вещества на дискретные и непрерывные состояния.

В этом разделе мы обсуждаем специальные экспериментальные и теоретические примеры РКРС. Примеры распределены в соответствии со схемой, основанной на разделении по дискретным и непрерывным состояниям, а не на разделении по типам веществ. Таким образом, мы группируем в каждом разделе экспериментальные и теоретические результаты по рассеянию в совершенных кристаллах, на примесных состояниях в кристаллах, на молекулах в газовой фазе. Основное внимание уделяется рассеянию в твердых телах. Однако понимание основных свойств РКРС облегчается с помощью рассмотрения общих свойств РКРС в любом материале. Конечно, невозможно обсудить подробно все относящиеся к данному вопросу эксперименты и теории. Поэтому мы попытались выбрать только те примеры, которые наилучшим образом иллюстрируют главные свойства каждого типа рассеяния.

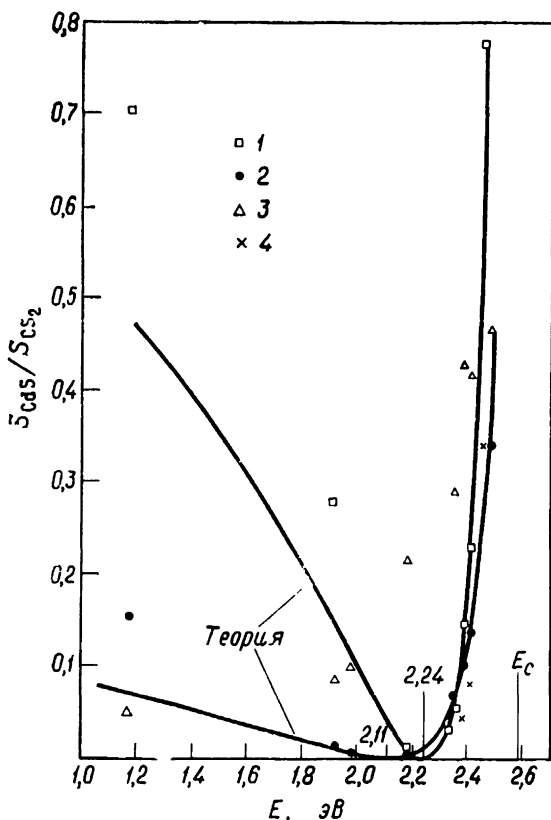
Для иллюстрации и обсуждения резонансных взаимодействий мы будем использовать диаграммные методы, рассмотренные в предыдущих разделах. Определения диаграммных символов даны на фиг. 3.1, и основные диаграммы для комбинационного рассеяния показаны на фиг. 3.2. В разд. 3.2 был представлен теоретический анализ нескольких интересных случаев. В данном разделе мы сравниваем результаты экспериментов с этими теоретическими результатами. В некоторых примерах для интерпретации явлений потребовалось дальнейшее развитие теоретических выводов.

3.4.1. Общие аспекты РКРС

В разд. 3.2 были даны общие выражения для тензора комбинационного рассеяния, основанные на матричных элементах гамильтониана взаимодействия излучение — вещество. Эти выражения сравнивались с подобными выражениями для линейной диэлектрической восприимчивости [см. (3.10) и (3.11)]. Из этого сравнения было ясно, что оба типа выражений включают те же самые промежуточные состояния материальной системы, но имеют различные матричные элементы. Сравнение $K(\omega)$ и $\chi(\omega)$ представляет собой один из главных методов для интерпретации РКРС в данном разделе.

Рассмотрим область прозрачности для фотонов с частотами, меньшими, чем частоты электронных возбуждений в диэлектрике. Как показано в (3.11), $\chi(\omega)$ содержит положительно определенные квадраты матричных элементов, деленные на энергетические знаменатели, которые в этом случае все положительны. Следовательно, $\chi(\omega)$ есть монотонно возрастающая функция частоты фотонов ω . С другой стороны, тензор рассеяния содержит произведения различных матричных элементов, которые в общем случае являются комплексными и могут иметь любую фазу. Вследствие этого даже в области прозрачности диэлектрика в тензоре рассеяния могут содержаться интерференционные эффекты, такие, что сечение комбинационного рассеяния может иметь немонотонную зависимость от ω . В области, далекой от любых резонансов, такая структура в сечении рассеяния в основном не зависит от деталей свойств промежуточных состояний. Поэтому, прежде чем перейти к изучению примеров точных резонансов в $K(\omega)$, мы рассмотрим общее резонансное поведение в области прозрачности.

Имеется много примеров либо монотонного, либо немонотонного изменения сечения комбинационного рассеяния как функции частоты света ω . Возможно, наилучшим примером, в котором наблюдались различные типы резонансного поведения, является рассеяние света фононами в CdS. Впервые нулевая точка в сечении рассеяния наблюдалась в работе Ралстона и др. [3.15]. Результаты их работы представлены на фиг. 3.5, откуда видно, что два типа поперечных (TO) оптических фононов имеют подобные, но не идентичные минимумы в частотной зависимости сечения рассеяния при энергии фотонов, составляющей около 0,8 от ширины запрещенной зоны. Интенсивность рассеяния продольными (LO) фононами, наоборот, монотонно возрастает. Полученные результаты были интерпретированы авторами как следствие интерференции постоянного члена в матричном элементе для рассеяния с зависящим от частоты членом, представляющим вклад самых низких зон. Они выбрали K в виде (3.50)



Фиг. 3.5. Эффективность рассеяния света в CdS (80 K) по отношению к рассеянию в CS₂ как функция энергии падающего фотона.

E_c — ширина запрещенной зоны CdS. Кривые получены из простой дисперсионной формулы, обсуждаемой в тексте. Включены также данные работы [8] из [3.15], приведенные к общему масштабу при 2,47 эВ. (По данным Ралстона и др. [3.15].)

1—TO (228 см⁻¹) A₁; 2—TO (243 см⁻¹) E₁; 3—LO (306 см⁻¹) E₁; 4—TO (см. [8] из [3.15]).

с $A_1 = A_2 = 0$ и $[\chi(\omega_1) - \chi(\omega_2)]$, даваемым выражением (3.48) для свободных электронов в случае трех измерений. Подогнанные теоретические кривые показаны на фиг. 3.5. Теоретические кривые недостаточно чувствительны к виду резонансного усиления, и поэтому невозможно различить типы зонных или экситонных промежуточных состояний. Однако анализ позволяет качественно установить тот факт, что матричные элементы в (3.10) для A_1 и E_1 TO-фононов имеют разные знаки для самой низкой зоны и усредненных верхних зон. Кроме того, при больших длинах волн доминирующий вклад в рассеяние дают промежуточные состояния в более высоких зонах. С другой стороны, для

LO -фононов эффект компенсации не имеет места. Поскольку они отличаются от TO -фононов только наличием макроскопического электрического поля, дополнительное фрёлиховское взаимодействие [3.9—3.12] между электронами и LO -фононами, обусловленное электрическим полем, должно качественно изменять матричные элементы в (3.10), так что эффект компенсации не имеет места.

Такого же типа наблюдения были сделаны Даменом и Скоттом [3.16] для TO -фононов E -типа низшей энергии в CdS , для которых имеет место эффект компенсации. Календер и др. [3.17] также провели подробные измерения в CdS и ZnO . Сравнивая рассеяние LO - и TO -фононами в ZnO [3.17], им удалось установить, что вклад деформационного потенциала и фрёлиховский вклад в рассеяние LO -фононами стремятся скомпенсировать друг друга. Конкуренция между двумя механизмами рассеяния приводит к изменению знаков в матричных элементах в (3.10) для рассеяния LO -фононами и к существованию точки компенсации для фотонов с энергией ниже края поглощения. Резонансные эффекты, включая компенсацию, для фотонов с частотой, близкой или равной частоте промежуточных состояний, зависят от детальных свойств промежуточных состояний и будут рассмотрены в следующих разделах.

Прежде чем перейти к другим примерам резонансных эффектов, уместно упомянуть о некоторых аспектах резонансного рассеяния, которые не обсуждаются здесь, но о которых следует помнить в последующем рассмотрении. Первый аспект — это влияние диэлектрической дисперсии, т. е. поляритонные эффекты. Для сильных взаимодействий может оказаться важным продолжение ряда теории возмущений по \mathcal{H}_{MR} до более высоких порядков. Это было сделано для нескольких специальных случаев [3.18—3.21]. Мы не будем рассматривать эффекты более высокого порядка, за исключением случая с введением дисперсии, т. е. коэффициента преломления, для фотонов в кристаллах.

Так как основные резонансы происходят при тех значениях частот, при которых свет поглощается, следует учитывать возможные следствия конечной величины глубины проникновения света и свойства вещества в пределах объема проникновения. Это может играть существенную роль в кристаллах, поскольку ограничение объема рассеяния поверхностной областью приводит к нарушению законов сохранения квазиимпульса. Как было показано Уильямсом и Порто [3.47] и Мартином [3.22], влияние поглощения приводит в некоторых случаях к качественному изменению свойств рассеяния. Кроме того, тот факт, что поверхность имеет симметрию, отличную от симметрии объема, может вызывать изменение правил отбора. Это наблюдалось во многих полупроводниках [3.7, 3.23], в которых барьеры Шоттки приво-

дят к возникновению больших поверхностных электрических полей, проникающих в образец на расстояния, сравнимые с типичными глубинами проникновения света. Возможность существования таких поверхностных эффектов следует учитывать в РКРС, но они не обсуждаются в данной работе, поскольку это просто один из примеров влияния примеси или неоднородности на свойства твердого тела.

3.4.2. Одиночные дискретные промежуточные и конечные состояния

Наиболее наглядным примером РКРС является случай, когда имеют место одиночные дискретные конечное и промежуточное состояния, которые дают доминирующий вклад в некоторой области частот падающих фотонов. Как показано в разд. 3.2, интенсивность комбинационного рассеяния как функция частоты падающего фотона имеет в этой области резонанс лоренцевой формы (3.18). Резонанс комплексного матричного элемента для комбинационного рассеяния (и тензора рассеяния) $K(\omega)$ является таким же, как и резонанс диэлектрической восприимчивости $\chi(\omega)$, т. е. частота резонанса равна частоте поглощения и его ширина определяется временем жизни промежуточного состояния. Интересно отметить [3.24], что частотная зависимость интенсивности рассеяния лоренцевой формы неотличима от частотной зависимости для двухступенчатого процесса, состоящего из поглощения падающего фотона и последующего распада промежуточного состояния через любые каналы, одним из которых является излучение рассеянного света.

Мы будем относить к РКРС процессы рассеяния как в резонансе, так и вне резонанса в области крыльев лоренцевой функции. Единственным отличием является то, что при резонансе интенсивность определяется главным образом временем жизни промежуточного состояния, тогда как вне резонанса она определяется сдвигом частоты от резонанса. Это в свою очередь приводит к тому (разд. 3.2), что вдали от резонанса рассеяние является мгновенным, в то время как при резонансе рассеянный свет излучается с временем задержки, зависящим от времени жизни.

В ряде работ были введены определения, в которых рассеяние при резонансе называлось «резонансной флуоресценцией» [3.1, 3.2] или «горячей люминесценцией» [3.25, 3.26]. Мы сохраним подобные термины для случаев, в которых *существенно* (а не просто возможно) описывать рассеяние как многократный ступенчатый процесс с потерей фазовой памяти между ступенями. Формальное описание различия между РКРС и РФ или ГЛ представлено Шеном [3.26]. Он ввел случайные поля, ко-

торые могут взаимодействовать с промежуточным состоянием. Свет, излученный разупорядоченными таким путем состояниями, называется «горячей люминесценцией». В каждом конкретном случае необходимо определять, существуют ли такие случайные поля. Мы отметим, что это разделение является несущественным в рассматриваемом примере, в котором имеется только одно промежуточное состояние. Фаза состояния важна только в тех случаях, когда имеются вырожденные или почти вырожденные промежуточные состояния. Тогда различные вклады в амплитуды рассеяния должны добавляться с учетом соответствующих фазовых соотношений.

Тот факт, что лишь одно промежуточное состояние дает основной вклад в рассеяние, может быть обусловлен двумя причинами: 1) имеется только одно состояние системы вблизи резонанса; 2) только одно состояние взаимодействует со светом вследствие правил отбора. Первое положение может иметь место в случае изолированных примесных состояний в твердых телах или (приблизительно) в случае дискретных возбужденных состояний молекулы. Во втором случае может быть выделено одно промежуточное состояние из непрерывного спектра в совершенном кристалле. Например, закон сохранения волнового вектора требует, чтобы взаимодействие фотона с волновым вектором \mathbf{k} происходило только с теми возбужденными состояниями, которые имеют такой же волновой вектор. Твердые тела при низкой температуре имеют хорошо определенные дискретные экситонные зоны. Если фотон имеет заданный волновой вектор, то рассеяние вблизи резонанса с-экситонной полосой может часто рассматриваться как рассеяние с одиночным промежуточным состоянием. Подобным образом конечное состояние в кристалле может быть выделено из непрерывного спектра вследствие закона сохранения волнового вектора в процессе рассеяния. Отметим, что в действительности промежуточное состояние может быть вырожденным и в случае экситонов является существенно вырожденным с другими состояниями, имеющими слегка отличающийся волновой вектор \mathbf{k} . Чтобы сравнивать результаты с простой лоренцевой формулой, необходимо быть уверенным, что рассматриваются только те аспекты рассеяния света, которые могут быть описаны с помощью одиночного промежуточного состояния.

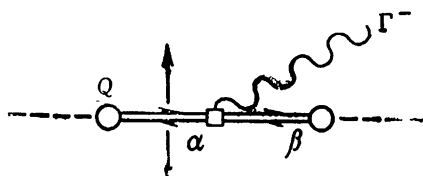
РКРС первого порядка в Cu_2O

Рассмотренные выше условия для одиночного промежуточного состояния, как показано в экспериментальной работе Компаана и Каминса [3.27] и в теоретической работе Бирмана [3.28], выполняются в случае рассеяния света в Cu_2O . Компаан

и Каминс измеряли интенсивность комбинационного рассеяния первого порядка, используя в качестве источника света лазер на красителе, частота излучения которого могла непрерывно изменяться, проходя через значение частоты, соответствующее самой низкой по энергии линии экситона «желтой» серии в Cu_2O . $1s$ -экситоны «желтой» серии в центре зоны являются четными состояниями и не активны в поглощении света в дипольном приближении. Взаимодействие с излучением \mathcal{H}_{MR} для этих состояний осуществляется посредством слабой квадрупольной связи. Поглощение света достаточно мало, чтобы можно было пренебречь поляритонными эффектами и считать волновой вектор фотона хорошо определенным. Но все же взаимодействие достаточно сильно по сравнению с временем жизни экситонов, так что резонансное усиление рассеяния отчетливо наблюдается. Кроме того, поскольку поглощение мало, рассеяние происходит в объеме кристалла, и правила отбора могут быть однозначно использованы для проверки теоретических предсказаний.

На фиг. 3.3, в приведена основная диаграмма для рассеяния, которая представляет рождение экситона с волновым вектором \mathbf{k}_1 , равным волновому вектору падающего фотона, посредством квадрупольного взаимодействия, и последующий радиационный распад экситона с участием фонона. Резонансным состоянием является $1s$ -экситон «желтой» серии, который мы будем в дальнейшем называть α -экситоном. Когда частота ω_1 достаточно близка к линии поглощения α -экситона, рассмотренная диаграмма является доминирующей при рассеянии, несмотря на слабое квадрупольное взаимодействие. Возможность наблюдения такого процесса зависит от времени жизни промежуточного состояния, которое достаточно велико в Cu_2O . Квадрупольное поглощение света α -экситонами в Cu_2O хорошо исследовано [3.29]. Изучено также излучение света α -экситонами с участием фононов [3.30]. Следовательно, при РКРС, состоящем из комбинации этих двух процессов, имеется много возможных способов сравнения теоретических и экспериментальных резонансных кривых.

Квадрупольное взаимодействие изучалось в разд. 3.3 [см. (3.75) и (3.77)]. Так как одно из взаимодействий между светом и веществом является квадрупольным и, следовательно, четным, в рассеянии участвуют *только нечетные* фононы. Конкретные поляризационные правила отбора были выведены Бирманом [3.28]. Согласно этим правилам, все нечетные фононы должны наблюдаться в спектре рассеяния. Квадрупольное взаимодействие зависит от волнового вектора падающего фотона \mathbf{k}_1 . Для каждого волнового вектора \mathbf{k}_1 может быть дан тензор комбинационного рассеяния, связывающий векторы поляризации па-



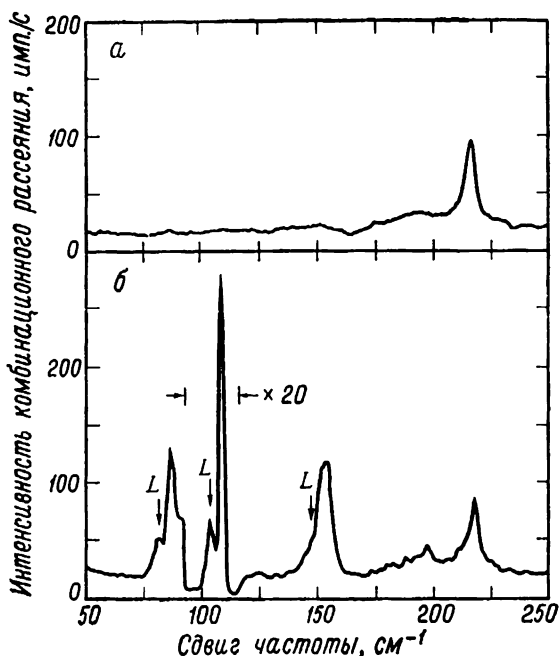
Фиг. 3.6. Диаграмма, соответствующая квадруполь-дипольному РКРС в Cu_2O .

$1s$ -экситон «желтой» серии обозначен α , другие нерезонансные возбуждения — β . Электрон-фотонное взаимодействие для α -экситона является квадрупольным (Q). Резонанс с падающим фотоном обозначен стрелками. Образующийся фотон является нечетным фононом.

дающего и рассеянного света. Зависимость этого тензора от направления волнового вектора k_1 падающего фотона выведена Бирманом [3.28].

Электрон-фононная связь, приводящая к излучению света с участием фононов, может быть описана посредством разложения в ряд по степеням электрон-фононного взаимодействия. Диаграмма для случая, когда падающий фотон находится в резонансе, представлена на фиг. 3.6. Квадрупольное взаимодействие обозначено через Q и принято во внимание, что нечетные фононы Γ^- должны рассеивать α -экситоны в некоторое нерезонансное электронное состояние, обозначенное β . Так как состояние β является нерезонансным, оно обеспечивает лишь эффективный путь для рекомбинации с участием фонона и никаким способом не влияет на резонансное усиление рассеяния. Относительные сечения рассеяния для различных Γ^- -фононов можно оценить, рассматривая возможные β -состояния, которые различны для разных фононов. Бирман [3.28] сделал вывод, что наиболее сильной является электрон-фононная связь для Γ_{12}^- -фононов в соответствии с результатами измерений излучения с участием фононов [3.30].

Экспериментальные результаты Компаана и Каминса [3.27] подтверждают каждый аспект теории для одного выбранного направления распространения света k_1 . На фиг. 3.7 представлены их данные для рассеяния как вдали от резонанса, так и при резонансе. В первом случае наблюдается лишь один двух-фононный пик (четное возбуждение). При резонансе, однако, все нечетные фононы появляются в спектре комбинационного рассеяния света первого порядка. На фиг. 3.8 приведены данные, демонстрирующие резонансное усиление самой сильной линии РКРС — линии, соответствующей Γ_{12}^- -фонону. Резонансная кривая имеет приблизительно лоренцеву форму с полушириной порядка $1,5 \text{ см}^{-1}$, что немного больше, чем полуширина линии поглощения $0,75 \text{ см}^{-1}$ [3.29]. Детального сравнения формы резонансной кривой для РКРС и для оптической восприимчивости



Фиг. 3.7. Спектры комбинационного рассеяния Si_2O при 4,2 К при мощности возбуждающего лазерного излучения 12 мВт.

Поляризация падающего света [001], поляризация рассеянного света [001] + [110]. Инструментальное разрешение 2 см^{-1} . *а* — частота лазера на 10 см^{-1} больше, чем частота $1s$ -экситона «желтой» серии; *б* — лазер в резонансе с $1s$ -экситоном «желтой» серии. Линии, обозначенные *L*, соответствуют люминесценции с участием фононов, обсуждаемой в тексте. (По данным Компаана и Каминса [3.27].)

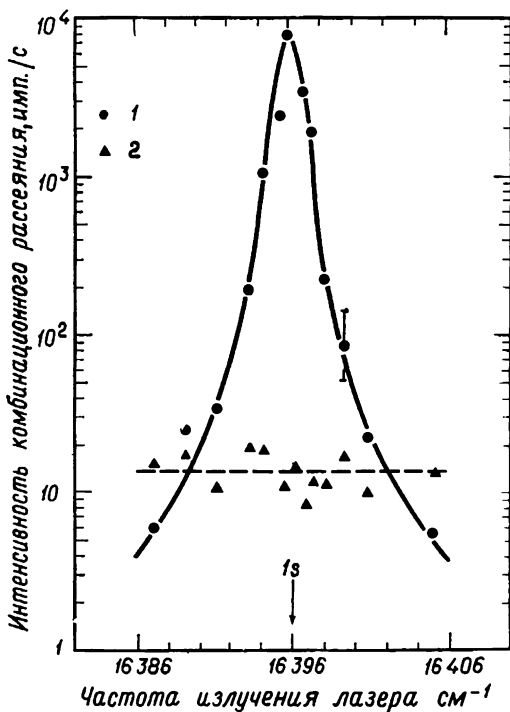
не проводилось. На фиг. 3.8 представлены также данные, которые указывают на полное отсутствие резонансного возрастания интенсивности линии четного возбуждения, соответствующего образованию двух Γ_{12}^- -фононов.

Поляризационные правила отбора для одного направления распространения фотона k_1 находятся в хорошем соответствии с теорией. Однако измерений по проверке зависимости РКРС от направления падающего света относительно кристаллографических осей не проводилось. Так как поглощение является слабым, Si_2O представляет собой идеальный кристалл для изучения предсказанной зависимости.

Теперь мы можем провести различие между РКРС и «горячей люминесценцией» и показать, что рассмотренное выше рассеяние есть РКРС. Различие основывается на том факте, что в кубическом кристалле экситонные состояния вырождены. Если бы экситоны были достаточно долго живущими, так чтобы они

«деполяризовывались», например, посредством упругого рассеяния на примесях в вырожденные экситонные состояния с другой поляризацией, то поляризация излученного света не имела бы никакого отношения к поляризации падающего света. В эксперименте не обнаружено деполяризации, следовательно, в этом конкретном случае нет указаний на разрушение связи между состояниями, т. е. потери фазовой памяти в промежуточном состоянии.

Имеется, однако, и излучение, которое не может быть описано просто как РКРС. Существуют резкие максимумы, обозначенные L на фиг. 3.7, соответствующие люминесценции с участием фононов. Эта люминесценция является результатом рекомбинации α -экситонов, которые поглотили энергию для термализации и расположены примерно на kT выше дна зоны, где



Фиг. 3.8. Резонансное усиление линии первого порядка 109 см^{-1} соответствующей Γ_{12}^- -фонону, и частотная зависимость двухфононной линии 218 см^{-1} , соответствующей двум Γ_{12}^- -фононам.

Для наглядности через экспериментальные точки проведены непрерывные кривые. Частота $1s$ -экситона $16396 \pm 0,5\text{ см}^{-1}$ была измерена из спектров люминесценции. (По данным Коппана и Каминса [3.27].)

$1 - \omega_0 = 109\text{ см}^{-1}$; $2 - 2\omega_0 = 218\text{ см}^{-1}$.

происходит поглощение. В Cu_2O ширины линий α -экситонов и фононов в конечном состоянии узки по сравнению с kT , даже при 4 К. Следовательно, в случае РКРС при возбуждении в пределах ширины линии α -экситона линии люминесценции всегда отделены от линий РКРС. В целом процесс люминесценции отличен от конкретных случаев РКРС, рассмотренных здесь, главным образом тем, что он всегда должен сопровождаться поглощением акустических фононов малой энергии. Эти фононы, которые непосредственно не обнаруживаются при эксперименте, обеспечивают потерю фазы, что заставляет рассматривать процесс люминесценции как двухступенчатый (или более сложный) процесс.

РКРС в молекулах I_2

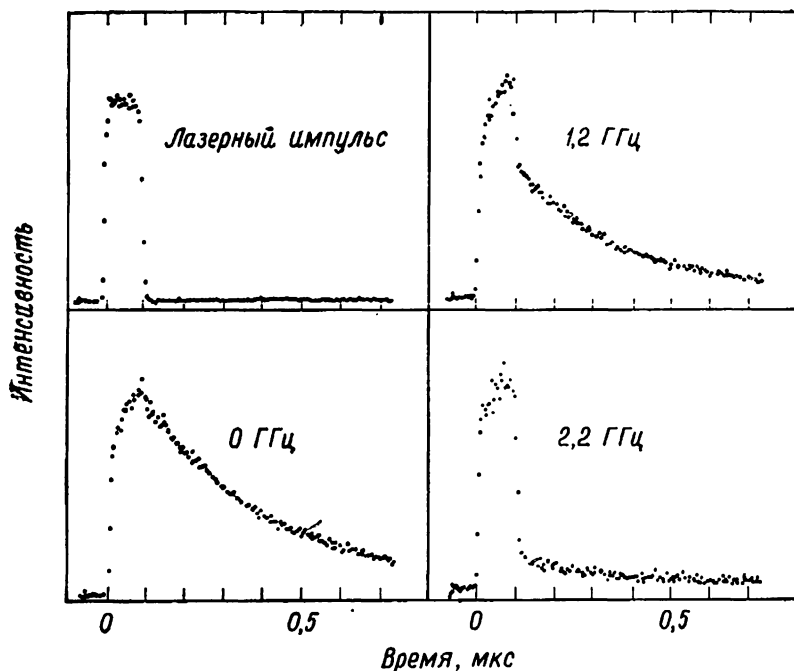
Спектр возбуждений двухатомной молекулы состоит как из дискретных состояний, так и из полос [3.31]. Дискретные состояния представляют собой колебательно-вращательные уровни молекулы, а полосы — непрерывные состояния диссоциированной молекулы, связанные с каждым электронным уровнем. При комбинационном рассеянии света начальное и конечное состояния молекулы соответствуют различным колебательно-вращательным уровням основного электронного состояния. Если учитывать только дискретные уровни основного электронного состояния, то спектр рассеяния будет состоять из серий резких линий, представляющих все возможные разрешенные переходы. Вследствие неравного расстояния между колебательными и вращательными уровнями каждая линия связана с переходами между определенными промежуточными и конечными состояниями. Рассмотрим одну такую линию и обозначим начальное состояние для этой линии через a и конечное через f . Рассеяние, соответствующее этой линии, является резонансным, если энергия падающего фотона близка к энергии разрешенного перехода из состояния a в промежуточное состояние молекулы, обозначенное i . Состояние i в общем случае содержит электронное возбуждение и может быть либо дискретным, либо непрерывным колебательно-вращательным состоянием возбужденного электронного состояния. В данном разделе мы рассматриваем только тот случай, когда i является дискретным состоянием. Соответствующая диаграмма представлена на фиг. 3.2, в, где i есть резонансное состояние.

«Дискретное» возбужденное состояние, конечно, уширено вследствие столкновений, доплеровского сдвига, сверхтонкого расщепления и т. п. Следовательно, можно ожидать, что теория, построенная на основе одиночного неоднородно уширенного промежуточного состояния [см. (3.23)], должна описывать

РКРС. Нас будет интересовать главным образом разделение рассеянного света на «медленную» и «быструю» компоненты и механизм РКРС вблизи резонанса. Как отмечалось в разд. 3.2, мы можем ожидать одновременного существования двух типов зависящего от времени РКРС, описываемых соответственно выражениями (3.21) и (3.22).

В качестве примера рассмотрим молекулу I_2 , которая имеет удобно расположенные дискретные линии поглощения, так что можно проходить через них, выбирая различные возможные моды аргонового ионного лазера внутри уширенного доплеровского контура усиления [3.32]. Интенсивность комбинационного рассеяния света как функция частоты излучения лазера изучалась с помощью этого метода несколькими группами исследователей [3.33—3.36]. В соответствии с традицией в этом случае спектр называется резонансной флуоресценцией (РФ) [3.3, 3.33—3.36], так как спектр зависит от времени жизни состояний. На опыте это означает, что спектр является деполаризованным и изменяется в зависимости от парциальных давлений различных газов [3.33]. Такого типа подход, однако, не является достаточным для того, чтобы однозначно определить роль времени жизни состояний в РКРС. Во-первых, деполаризация не является чертой, характерной только для РФ. Простое рассмотрение кинематики вращающейся молекулы показывает, что излученный свет является деполаризованным в тех случаях, когда посредством резонансных эффектов усилены вращательные переходы одного типа, включающие состояние с $l \neq 0$. Это не зависит от времен жизни состояний. Кроме того, повышение давления газа приводит как к однородному, так и к неоднородному уширению лоренцевой линии, так что зависимость РКРС от времени жизни непосредственно не измеряется.

Точным методом исследования влияния времени жизни состояний является использование спектроскопии комбинационного рассеяния с временным разрешением для определения обсуждавшейся в разд. 3.2 экспоненциальной временной зависимости, зависящей от времени жизни. Первый изящный эксперимент по определению времени задержки был проведен Уильямсом и др. [3.3]. Они использовали импульсное лазерное возбуждение с длительностью импульса 100 нс и исследовали излучение света смещенной частоты как функцию времени в течение импульса и после него. Примеры временной зависимости представлены на фиг. 3.9. При резонансе с линией поглощения (кривая, обозначенная 0 ГГц) интенсивность излученного света медленно возрастает и имеет постоянную затухания порядка 1 мкс, что совпадает с предыдущими измерениями времени жизни в РФ. При возбуждении, смещенном от резонанса (например, кривая для 1,2 ГГц), имеются как быстрая (< 10 нс) компонента, так



Фиг. 3.9. Временная зависимость излучения Q -ветвей переходов $P(13)$ и $R(15)$ $\Delta v = 1$ в молекуле вода.

Различные частотные сдвиги соответствуют сдвигу лазерной частоты относительно максимума флуоресценции. Импульс падающего излучения представлен вверху слева, и его ширина равна примерно 100 нс. При резонансе (кривая 0 ГГц) излученный свет имеет заметную временную задержку, в то время как вне резонанса (кривые, обозначенные 1,2 и 2,2 ГГц) часть света излучается с задержкой меньше чем 10 нс. (По данным Уильямса и др. [3.3].)

и та же самая медленная компонента, уменьшенная по амплитуде. Авторы пришли к заключению, что вследствие неоднородного распределения осцилляторов в «дискретной» линии рассеянный свет содержит как часть, не зависящую от времени жизни, так и часть, которая зависит от него, т. е. РФ. Это нашло дальнейшее подтверждение при изучении рассеяния с временным разрешением при более высоких давлениях газа, когда интенсивность медленной компоненты возрастает. Авторы интерпретировали возрастание интенсивности медленной компоненты как проявление возрастающего неоднородного уширения при увеличении давления газа, хотя действительное время жизни, измеряемое как временная задержка излучаемого света, сравнительно мало чувствительно к давлению.

В рассмотренной области частот как быстрая, так и медленная компоненты рассеяния были деполаризованы. Как ука-

ывалось выше, это служит просто проявлением того факта, что основными промежуточными состояниями как для быстрых, так и для медленных процессов являются определенные вращательные состояния. Только вдали от резонанса, когда промежуточные состояния должны суммироваться по большому числу вращательных состояний, РКРС поляризовано таким образом, что оно подчиняется правилам отбора для молекулы.

Теоретическое рассмотрение, проведенное в разд. 3.2, достаточно для того, чтобы выяснить основные вопросы. При неоднородном уширении нормированная функция распределения $P(\omega_1)$ в (3.23) имеет максимум при некоторой частоте ω_1^0 с характеристической шириной $\Delta\omega$ и быстро уменьшается при $|\omega_1 - \omega_1^0| \gg \Delta\omega$. Мы предполагаем, что неоднородное уширение значительно больше, чем уширение за счет конечного времени жизни, $\gamma \ll \Delta\omega$. Тогда определяемый временем жизни вклад (т. е. медленный вклад) в квадрат матричного элемента (3.23) равен

$$|K_{2f, 10}|_s^2 \approx \hbar^{-2} |M_{fi} M_{i0}|^2 \frac{\pi}{2} \frac{P(\omega_1)}{\gamma(\omega_1)}. \quad (3.83)$$

Интегральная интенсивность медленной компоненты рассеяния пропорциональна (3.83), и, следовательно, измеряя ее, можно непосредственно определять отношение функции распределения к времени жизни при частоте возбуждения ω_1 . При одновременном прямом измерении $\gamma(\omega_1)$ из таких экспериментов с временным разрешением можно непосредственно определить неоднородное распределение. «Быстрая» компонента является более сложной функцией распределения $P(\omega_1)$. Вдали от резонанса, $|\omega_1 - \omega_1^0| \gg \Delta\omega$, она описывается простой формулой для одиночного осциллятора:

$$|K_{2f, 10}|_f^2 \approx \hbar^{-2} |M_{fi} M_{i0}|^2 \frac{1}{(\omega_1 - \omega_i^0)^2}. \quad (3.84)$$

В случае дополнительного неоднородного уширения линии лоренцевой формы легко видеть, что два вклада (3.83) и (3.84) сравнимы по величине. Следовательно, до тех пор пока $P(\omega_i)$ и $\gamma(\omega_i)$ не могут быть определены независимым образом, эксперименты с временным разрешением, подобные проведенным Уильямсом и др. [3.3], существенны для полного анализа РКРС и для получения информации о неоднородном распределении, характеризующем данное возбужденное промежуточное состояние. С помощью такой информации в принципе возможно исследовать кинетику каждого отдельного дискретного возбужденного состояния молекулы, которое связывается с основным электронным состоянием посредством взаимодействия излучение — вещество \mathcal{H}_{MR} .

РКРС первого порядка в CdS

Примером РКРС, привлечшим наибольшее внимание, является рассеяние в CdS [3.10—3.12, 3.37—3.45]. Это обусловлено тем, что ряд линий излучения аргонового ионного лазера имеет энергию, близкую к ширине низшей запрещенной зоны CdS, равной $\sim 2,6$ эВ. Результаты для CdS типичны для рассеяния в других полупроводниках [3.17, 3.37, 3.38, 3.46—3.49], и мы обсудим только рассеяние в CdS. Изучение рассеяния в CdS несколько затруднено по сравнению с предыдущим случаем Cu_2O . Первой причиной служит то, что резонансный оптический переход является разрешенным в дипольном приближении. Сильное экситон-фотонное взаимодействие приводит к поляритонным эффектам и конечной глубине проникновения света при резонансе. Кроме того, наличие вблизи края поглощения примесных состояний, имеющих «гигантские» силы осцилляторов [3.50], усложняет анализ резонансного поведения. С другой стороны, тот факт, что оптический переход является разрешенным, приводит к интенсивному РКРС первого порядка, которое простирается на значительно большую область энергий, чем в случае Cu_2O .

Главный интерес в рассеянии первого порядка в CdS представляет линия рассеяния, соответствующая продольному оптическому фону (LO). Сечение рассеяния LO -фонами сильно возрастает вблизи резонанса, и рассеяние наблюдается для поляризаций фотонов, запрещенных обычными правилами отбора [3.10—3.12]. Такого типа рассеяние является, по-видимому, основной чертой РКРС в полярных полупроводниках [3.11, 3.39—3.41], хотя подобного типа рассеяние LO -фонами может быть также вызвано примесями [3.43—3.45]. Основой для интерпретации РКРС LO -фонами в CdS являются 1) качественные аргументы, основанные на соответствии РКРС и люминесценции [3.39—3.41], и 2) количественные расчеты [3.10—3.12, 3.43] сечения рассеяния с учетом фрёлиховского электрон-фононного взаимодействия.

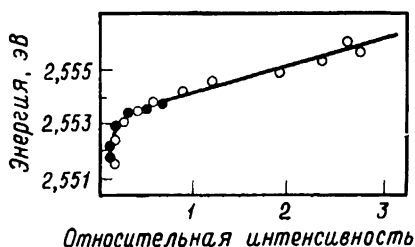
Известно, что доминирующим электрон-фононным взаимодействием вблизи края поглощения в полярных полупроводниках является внутризонное фрёлиховское взаимодействие [3.9, 3.12], обсуждавшееся ранее (3.79). Посредством этого механизма электрон или дырка рассеиваются в пределах одной зоны макроскопическим электрическим полем LO -фона. Это же взаимодействие приводит к поляронным эффектам, решеточному экранированию экситонной энергии связи и т. п. Сильная люминесценция с участием $1LO$ -фононов также интерпретирована на основе фрёлиховского взаимодействия [3.51]. Кроме того, динамика электронов, возбужденных высоко в зоне проводимо-

сти, как показано в [3.52, 3.53], также определяется рассеянием электронов на LO -фононах посредством этого механизма. Отметим, в частности, тесную связь РКРС с люминесценцией с участием фононов (см. случай Cu_2O , обсуждавшийся в п. 3.4.2). Следовательно, можно ожидать, что аномальное РКРС LO -фононами можно объяснить с помощью фрёлиховского электрон-фононного взаимодействия.

Диаграмма низшего порядка для рассеяния представлена на фиг. 3.3, в. В этом случае мы считаем, что падающий фотон находится в резонансе с экситоном. Рассмотрение только дипольного электрон-фотонного взаимодействия и предположение, что экситонная огибающая функция есть собственная функция определенной четности, являющаяся достаточно хорошими приближениями. В этом случае каждое экситонное промежуточное состояние имеет s -симметрию, и внутризонные фрёлиховские матричные элементы равны нулю в длинноволновом пределе [дипольное приближение, см. (3.79)]. При малом конечном волновом векторе q взаимодействие является линейным по q (квадрупольным) и имеет максимум при $q \approx a_0^{-1}$, где a_0 есть радиус экситона [3.11]. Характерным параметром разложения для силы квадрупольного взаимодействия является $(qa_0)^2$. Как обсуждалось в разд. 3.3, это зависящее от волнового вектора фрёлиховское взаимодействие может быть сравнимым с другими типами электрон-фононного взаимодействия даже при малых волновых векторах $q = (\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2)$ при РКРС первого порядка.

Рассеяние в CdS аналогично рассеянию в Cu_2O , за исключением того, что в случае CdS зависящее от волнового вектора квадрупольное взаимодействие является электрон-фононным взаимодействием, а не электрон-фотонным. Поляризационные правила отбора для данного случая очень просты. Внутризонное фрёлиховское взаимодействие имеет симметрию Γ_1 , так как оно связывает s -состояния. Следовательно, тензор РКРС имеет ту же симметрию, что и тензор диэлектрической восприимчивости. В частности, в CdS он является диагональным и имеет резонансы при тех же частотах, что и главные компоненты тензора диэлектрической восприимчивости. Новые правила отбора для РКРС применимы только к LO -фононам и лишь в случае резонанса фотонов с экситонными или зонными состояниями [3.10—3.12].

Два эксперимента подтвердили существование сильного комбинационного рассеяния света первого порядка LO -фононами, которое зависит от волнового вектора. Наиболее непосредственное наблюдение осуществили Гросс и др. [3.39—3.41], использовавшие монохроматор для возбуждения комбинационного рассеяния в области экситонного резонанса. Вследствие большого поляритонного эффекта волновой вектор фотонов вну-



Фиг. 3.10. Зависимость относительной интенсивности $S = I_{1LO}/I_{2LO}$ неупругого рассеяния поляритонов 1LO и 2LO от энергии поляритонов, CdS, $T = 4,2$ К.

Белые и черные кружки соответствуют экспериментальным точкам, полученным двумя различными методами (см. текст). Сплошная линия — теоретическая кривая, полученная из дисперсионного соотношения для поляритонов. (По данным Гросса и др. [3.41].)

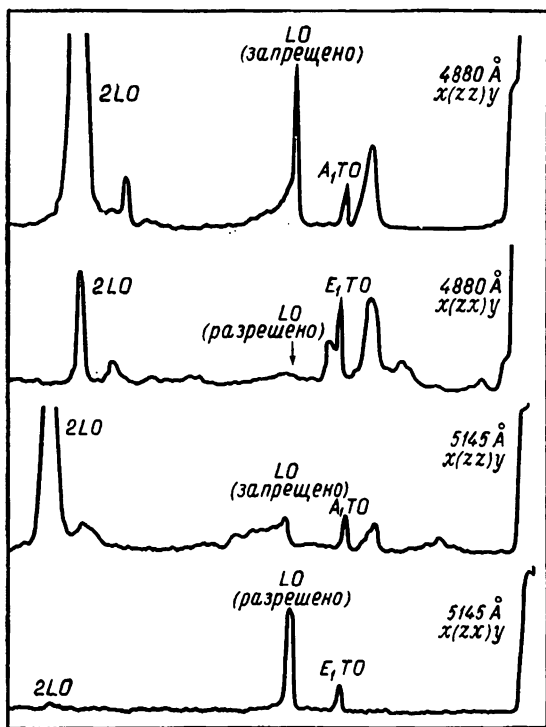
три образца и соответственно волновой вектор q участвующего в рассеянии фонона могли изменяться как функция частоты падающего света ω_1 . Соотношение между q и ω_1 можно было легко определить из известных параметров экситонов. Ожидалось, что внутри рассмотренной малой области частот все линии комбинационного рассеяния будут иметь в частотной зависимости резонанс с лоренцевой формой линии. Но LO-рассеяние первого порядка должно было иметь дополнительное изменение, вызванное изменением q . Например, в отношении интенсивностей I_{1LO}/I_{2LO} все другие резонансные множители сокращаются и оно должно зависеть от волнового вектора как $I_{1LO}/I_{2LO} \sim q^2$.

Эта зависимость была проверена экспериментально, и результаты представлены на фиг. 3.10. Сильные электрон-фононное и электрон-фотонное взаимодействия в данном случае не позволяют разделить РКРС и люминесценцию. Зависимость, представленная на фиг. 3.10, измерялась в частотном диапазоне, простирающемся от РКРС до не полностью термализованной люминесценции [3.39]. Хотя интенсивности изменяются очень сильно, отношение I_{1LO}/I_{2LO} изменяется просто как q^2 .

Аномальное РКРС LO-фононами первого порядка изучалось также Мартином и Даменом [3.11], которые сообщили об измерениях резонансного усиления рассеяния 1LO-фононами в поляризационной конфигурации, в которой запрещено обычное комбинационное рассеяние, но РКРС разрешено модифицированными правилами отбора. Частота падающего света была достаточно далека от области сильного поглощения, так что рассеяние происходило в объеме образца, регистрировалось под углом 90° к падающему свету и вводились лишь небольшие поправки к интенсивности рассеяния, обусловленные поглощением света [3.11]. Аномальное возрастание интенсивности запрещенной линии 1LO-фононов показано на фиг. 3.11. На более низко расположенных спектрах, которые соответствуют рассеянию

вдали от резонанса, запрещенное рассеяние очень мало по сравнению с разрешенным рассеянием $1LO$ -фононами. Ближе к резонансу, однако, интенсивность запрещенного рассеяния резко возрастает, тогда как разрешенное рассеяние в действительности ослабевает, как это видно из выше расположенных спектров.

Теоретическое выражение (3.33) для сечения РКРС, соответствующее третьему порядку теории возмущений, было применено для этого случая Мартином [3.12], который использовал предположение о существовании изотропных водородоподобных экситонных промежуточных состояний и обнаружил, что точный расчет абсолютного сечения рассеяния при конечном волновом векторе q требует суммирования по всем промежуточным состояниям, включая область непрерывных состояний экситона. Только в случае, когда падающий или рассеянный фотон очень

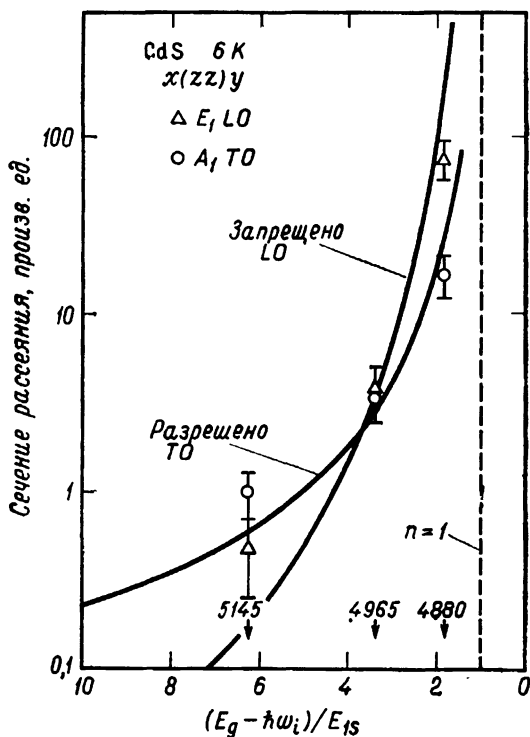


Фиг. 3.11. Экспериментальные записи спектров рассеянного света вблизи резонанса в CdS для различных частот падающего света и различных поляризационных конфигураций.

Вблизи резонанса $1LO$ -линия в разрешенной конфигурации $x(zx)y$ слаба, в то время как в запрещенной $x(zz)y$ очень сильна. Резонанс имеет место в области $1sB$ -экситона при 4827 \AA . $2LO$ -линия также очень сильна. (По данным Мартина и Дамсна [3.11].)

близок к резонансу, суммирование по промежуточным состояниям может быть сведено к одному члену. Даже тогда вторую сумму по промежуточным состояниям для другого фотона, который не находится в резонансе, следует брать по всем состояниям. Эти результаты вместе с экспериментальными точками [3.11] представлены на фиг. 3.12. Сильный резонансный характер «запрещенного» рассеяния очевиден из резкого уменьшения сечения рассеяния вдали от резонанса по сравнению с сечением рассеяния для разрешенного рассеяния, также представленного на фиг. 3.12.

Строгой проверкой подобной интерпретации является сравнение расчетного и экспериментального значений абсолютной интенсивности рассеяния. Так как параметр электрон-фононной



Фиг. 3.12. Сравнение теории с экспериментом [3.11] при конфигурации $x(zz)y$ в CdS для трех значений энергии падающих фотонов.

В этой конфигурации рассеяние LO-фононами запрещено. Введены поправки на поглощение света. Относительные значения сечений рассеяния LO- и TO-фононами определены экспериментально и масштаб расчетных относительных значений сечений рассеяния выбирался в соответствии с экспериментальными данными. В расчете учитывалась только валентная зона B. Различие между теорией и экспериментом для A₁TO-фононов может быть вызвано влиянием C-зоны, которое в данном случае не учитывалось. (По данным Мартина [3.12].)

связи точно известен для случая фрэлиховского взаимодействия и все параметры экситонов приблизительно известны [3.12], можно предсказать величину сечения рассеяния. Теоретическое значение для интенсивности рассеяния на единице длины для случая рассеяния света на угол 90° при частоте лазера, наиболее близкой к резонансу, равно $2,8 \cdot 10^{-6} \text{ (см} \cdot \text{ср)}^{-1}$ [3.12], что примерно в два раза больше, чем экспериментальное значение $1,3 \pm 0,1 \cdot 10^{-6} \text{ (см} \cdot \text{ср)}^{-1}$. Подобные результаты получены и для других частот лазера. Если учесть приближенный характер параметров экситонов [3.12], совпадение можно считать очень хорошим.

Следует подчеркнуть, что, несмотря на согласие между теорией и экспериментом в отношении интенсивностей и правил отбора, прямых экспериментальных проверок зависимости сечения РКРС от направления распространения фотонов не проводилось. Так как $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$, «запрещенное» рассеяние $1LO$ -фононами должно исчезать при рассеянии вперед и быть максимальным при рассеянии назад.

Большое влияние примесных состояний на оптические свойства полупроводников вблизи края поглощения может обусловить появление другого механизма для сильного «запрещенного» рассеяния. Отсутствие трансляционной симметрии для примесных состояний нарушает закон сохранения квазимпульса, так что волновые векторы фононов не определяются волновыми векторами фотонов. Участие фононов с $q \gg |\mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2|$ приводит к сильному увеличению $1LO$ -рассеяния, зависящего от q , посредством внутризонного фрэлиховского взаимодействия и в то же время мало влияет на другие свойства РКРС. Зависимость от поляризации фотонов этого рассеяния с участием примесей является такой же, как и для обсуждавшегося выше непримесного рассеяния, хотя, конечно, нет взаимосвязи между интенсивностью рассеяния и волновыми векторами фотонов.

Колуэлл и Клейн [3.43] рассмотрели рассеяние, обусловленное примесями, на основе хорошо известных связанных экситонных состояний [3.50, 3.54]. Четырьмя основными чертами рассеяния при этом механизме являются: 1) отсутствие зависимости от волновых векторов фотонов; 2) участие LO -фононов с волновыми векторами порядка обратной величины радиуса примесного состояния (они обычно много больше, чем волновые векторы фотонов, но много меньше, чем векторы у границы зоны Бриллюэна); 3) наличие резких резонансов при значениях энергии связанных экситонов, которые образуют дискретные уровни ниже уровня свободных экситонов; 4) зависимость от концентрации примесей. Колуэлл и Клейн [3.43] наблюдали рассеяние $1LO$ -фононами в CdS , согласующееся с этим механизмом. В частности, измеренная интенсивность была много больше (по

отношению к разрешенному $2LO$ -рассеянию), чем интенсивность, измеренная Мартином и Даменом [3.11]; это соответствует свойству 4, и они обнаружили, что не существует асимметрии между рассеянием вперед и назад (свойство 1).

Резонансы (свойство 3) при РКРС, обусловленном примесями, расположенные вблизи уровней связанных экситонов, наблюдали Дамен и Шах [3.45] с помощью импульсного лазера на красителе, частота которого перестраивалась в интервале, включающем основные экситонные уровни. Наблюдавшиеся резонансы имели приблизительно лоренцеву форму линии и совпадали по частоте с пиками поглощения света примесными состояниями. Интенсивности, как и ожидалось, согласовывались с концентрациями примесей. Детальный анализ этих резонансов, по-видимому, должен быть подобен анализу неоднородно уширенных молекулярных резонансов.

Дамен и Шах [3.45] наблюдали также, что примесные резонансы были расположены на фоне рассеяния, зависящего от частоты и не зависящего от приготовления образца. Этот вклад является, вероятно, вкладом от идеального образца и может быть обусловлен обсуждавшимся выше рассеянием, зависящим от волнового вектора.

Из рассмотренных экспериментов можно заключить, что в РКРС первого порядка в полярных полупроводниках основной вклад дает запрещенное рассеяние $1LO$ -фононами, которое может использоваться для изучения либо примесных, либо собственных промежуточных состояний. В каждом случае рассеяние описывается в некоторой области энергий резонансами с приблизительно лоренцевой формой линии с одним дискретным промежуточным состоянием. Вне этих областей энергии фотонов в общем случае имеют место оба типа рассеяния, и точное описание рассеяния требует суммирования по некоторому набору промежуточных состояний. Вследствие того, что энергии взаимодействия дырок и электронов в экситонах и энергии связи экситонов с примесями малы, такое простое резонансное поведение наблюдалось только в тех экспериментах, в которых частоту падающих фотонов ω можно было непрерывно изменять до желаемого значения частоты резонанса. Кроме зависимости сечения рассеяния от частоты, свойства промежуточного состояния проявляются в зависимости сечения рассеяния от волнового вектора фононов.

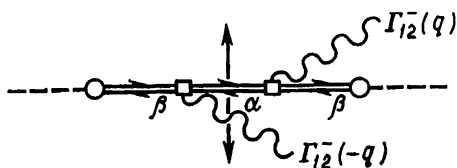
3.4.3. Непрерывный спектр промежуточных состояний: одно промежуточное состояние для данного конечного состояния

Здесь мы рассмотрим случаи, когда имеется некоторое распределение или непрерывный спектр промежуточных состояний, но существует ограничение, что в любом данном матричном эле-

менте для комбинационного рассеяния необходимо рассматривать только одно промежуточное состояние. Причина для выделения этого частного случая ясна: если имеется лишь одно доминирующее промежуточное состояние, в матричном элементе для комбинационного рассеяния не будет происходить интерференции. Общее выражение для сечения комбинационного рассеяния дано в (3.24). Важным свойством (3.24) является то, что полное сечение рассеяния является взвешенной суммой по всем положительным определенным вкладом от набора рассеивателей.

Для РКРС рассматриваемого типа важной проблемой является определение того промежуточного состояния, которое является доминирующим в рассеянии при данной частоте возбуждения. Так как промежуточное состояние может изменяться в зависимости от частоты света, спектр резонанса может быть не похож на спектр лоренцевой формы, имеющий место при одиночном дискретном состоянии. В отличие от случаев дискретного состояния или неоднородно уширенного состояния, рассмотренных в п. 3.4.2, в данном случае не существует универсальной функциональной формы и свойства резонансного усиления рассеяния должны рассматриваться в отдельности для каждого частного примера.

В предыдущем пункте мы использовали правила отбора для выделения одного дискретного промежуточного состояния для РКРС первого порядка в Cu_2O . В данном пункте мы рассмотрим этот же кристалл при рассеянии более высокого порядка. Диаграмма для такого рассеяния, представленная на фиг. 3.13, является в сущности такой же, что и на фиг. 3.3, б, за исключением добавленных для настоящего случая специальных обозначений. Как это обсуждалось в разд. 3.2, закон сохранения импульса в кристалле требует, чтобы при фиксированных волновых векторах фотонов и фононов, образующихся в конечном состоянии, импульс каждого промежуточного состояния был фиксированным. Кроме того, в случае экситонных зон в кристаллах набор промежуточных состояний с заданными волно-



Фиг. 3.13. РКРС второго порядка в Cu_2O .

Обозначения те же, что и на фиг. 3.6. Резонансным состоянием является α -экситон. Другие промежуточные состояния β нерезонансны. Фононы являются нечетными.

выми векторами образует набор дискретных уровней. При энергиях фотонов и фононов, таких, что вблизи резонанса находится одно промежуточное состояние, в формальном выражении для тензора комбинационного рассеяния следует рассматривать только одно промежуточное состояние для каждого конечного состояния. Импульсы отдельных фононов в опытах не фиксируются, и необходимо проводить суммирование по конечным состояниям, как это показано в (3.24).

Рассмотрим специальные случаи, применимые к рассеянию света второго порядка в Cu_2O , наблюдавшемуся Ю и др. [3.55]. Так как $1s$ -экситоны «желтой» серии запрещены в поглощении света в дипольном приближении, доминирующий вклад в рассеяние второго порядка вносят поглощение и излучение фотонов с участием фононов, т. е. средним промежуточным состоянием на фиг. 3.13 является резонансный (α) экситон и два других промежуточных состояния представляют собой нерезонансные (β) возбуждения. Резонансное промежуточное состояние α образует зону, причем наименьшей частотой будет частота линии поглощения, обсуждавшейся в п. 3.4.2. В зоне промежуточных состояний имеется в точности одно состояние для каждого значения волнового вектора.

Как и всегда при рассеянии второго порядка, волновыми векторами фотонов можно пренебречь, так что фононы имеют волновые векторы $\pm \mathbf{q}$. В случае, рассмотренном Ю и др., дисперсия пренебрежимо мала [$\omega_0(\mathbf{q}) \approx \omega_0$], и может быть измерена только интегральная интенсивность резкого двухфононного максимума. Используя изотропное параболическое дисперсионное соотношение $\omega_\alpha(\mathbf{q}) - \omega_\alpha(0) \sim q^2$ для экситонной зоны при замене суммы по конечным состояниям \mathbf{q} в (3.24) на интеграл по частоте промежуточного состояния ω_α , мы имеем

$$d\sigma(\omega_1) \sim \int_{\omega_\alpha(0)}^{\infty} d\omega_\alpha \frac{[\omega_\alpha - \omega_\alpha(0)]^{1/2}}{(\omega_1 - \omega_0 - \omega_\alpha)^2 + \{\gamma[\omega_\alpha - \omega_\alpha(0)]\}^2}, \quad (3.85)$$

где обратное время жизни γ есть произвольная функция частоты промежуточного состояния, измеренной по отношению к дну экситонной зоны $\omega_\alpha(0)$. Интеграл легко берется в пределе больших времен жизни, $\gamma[\omega_\alpha - \omega_\alpha(0)] \ll \omega_\alpha - \omega_\alpha(0)$; в результате получаем

$$d\sigma(\omega_1) \sim \begin{cases} \sim 0, & \omega_1 - \omega_0 < \omega_\alpha(0), \\ \frac{[\omega_1 - \omega_0 - \omega_\alpha(0)]^{1/2}}{\gamma[\omega_1 - \omega_0 - \omega_\alpha(0)]}, & \omega_1 - \omega_0 > \omega_\alpha(0). \end{cases} \quad (3.86)$$

В этом случае в отличие от неоднородного уширения плотность состояний гладко изменяется как функция частоты. Вклад

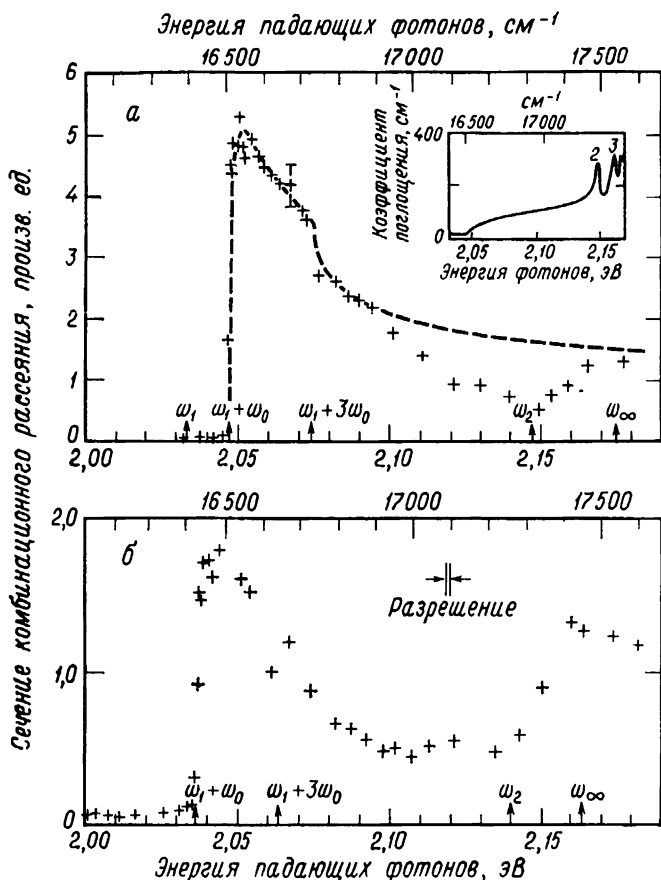
в рассеяние состояний с конечным временем жизни значительно преобладает над вкладом «быстрых» виртуальных промежуточных состояний. Таким образом, следуя Ю и др. [3.55], можно считать, что хорошим приближением является пренебрежение вкладами всех виртуальных состояний для фотонов, имеющих частоты выше и ниже края поглощения $\omega_1 = \omega_\alpha(0) + \omega_0$. Предсказываемое рассеяние соответствует резонансной флуоресценции и зависит от времени жизни промежуточных состояний в отношении как интенсивности, так и временной зависимости излученного света. Следует ожидать, что (3.85) адекватно описывает рассеяние, за исключением области вблизи возникновения РКРС при $\omega_1 - \omega_0 \approx \omega_\alpha(0)$, в которой интеграл (3.85) требует более точного рассмотрения.

Экспериментальные результаты Ю и др. [3.55] представлены на фиг. 3.14. Наблюдавшаяся линия комбинационного рассеяния представляет собой обертона второго порядка Γ_{12} -фонона. Тот факт, что эта линия является самой сильной в спектре, соответствует теоретическим предположениям, так как известно, что Γ_{12} -фононы дают доминирующий вклад в поглощение и излучение света $1s$ α -экситоном «желтой» серии с участием фононов. В соответствии с теорией интенсивность рассеяния быстро возрастает при пороге, где $\omega_1 = \omega_\alpha(0) + \omega_0$. Уменьшение интенсивности при более высоких энергиях приписывается быстрому уменьшению времени жизни, особенно для $\omega_1 > \omega_\alpha(0) + 3\omega_0$, когда экситон может распасться посредством излучения двух Γ_{12} -фононов. Из фиг. 3.14, *а* видно очень хорошее согласие между экспериментальными значениями интенсивности рассеяния и теоретическими данными, полученными на основе параметризованного выражения для времен жизни. Изменения в интенсивности при более высоких температурах, представленные на фиг. 3.14, *б*, не анализировались, но, по-видимому, они соответствуют изменению времени жизни как функции температуры [3.55].

Выражения для сечения рассеяния (3.24) и (3.86) можно записать в более наглядной форме. Подставляя матричные элементы и функции плотности состояний в (3.86), мы получаем простой результат:

$$d\sigma(\omega_1) \sim \alpha_p(\omega_1) \frac{\gamma_R}{\gamma[\omega_1 - \omega_0 - \omega_\alpha(0)]}. \quad (3.87)$$

Здесь $\alpha_p(\omega_1)$ есть коэффициент поглощения ($\sim [\omega_1 - \omega_0 - \omega_\alpha(0)]^{1/2}$) для поглощения света α -экситоном с участием фононов; γ — полное уширение линии экситона, обусловленное конечным временем жизни и зависящее от положения экситонного уровня относительно минимума зоны $\omega_1 - \omega_0 - \omega_\alpha(0)$; γ_R — вероятность



Фиг. 3.14. Сечение комбинационного рассеяния для линии 220 см^{-1} в Si_2O при двух различных температурах: *а* — 16 К и *б* — 80 К . [Эти температуры соответствуют температуре решетки и определены по форме линии спектра рекомбинационного излучения свободного экситона с участием фонона (случай *а*) и по положению $1s$ -экситона «желтой» серии в спектре люминесценции (случай *б*).]

Вставка в *а* — спектр поглощения Si_2O при $4,2 \text{ К}$ из работы П. В. Баумейстера [Phys. Rev., 121, 359 (1961)]. Штриховая линия в *а* — график, соответствующий теоретическому выражению, приведенному в тексте. (По данным Ю и др. [3.55].)

рекомбинационного излучения с участием фононов данного экситонного состояния, которая почти не зависит от энергии экситона. Уравнение (3.87) представляет собой фактически вероятность поглощения света на единице длины, умноженную на коэффициент распада, который описывает, какая часть экситона рекомбинирует излучательно без участия других неупругих процессов. Такого типа описание с использованием коэффициента

распада соответствует РКРС в случаях, когда рассеяние зависит от времен жизни промежуточных состояний и не имеется интерференции между различными промежуточными состояниями.

В экспериментах, описанных выше, волновые векторы фононов не могли быть измерены экспериментально и вводились из теоретических расчетов. В тех случаях, когда фононы имеют большую дисперсию, волновые векторы могут быть определены экспериментально по дисперсионному соотношению $\omega_0(\mathbf{q})$. Это было сделано недавно Ю и Шеном в Cu_2O [3.56]. Они исследовали максимумы РКРС, для которых изменение энергии в процессе рассеяния $\omega_1 - \omega_2$ изменялось в зависимости от частоты ω_1 . В частности, положение максимума $\Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^-(TO)$ смещалось в сторону низких энергий, а положение максимума $\Gamma_{12}^- + \Gamma_{15}^-(LO)$ — в сторону высоких энергий, когда частота ω_1 возрастала свыше $\omega_1 = \omega_a(0) + \omega_0(\Gamma_{12}^-)$. Было обнаружено, что сдвиг является линейным в зависимости от ω_1 , что следует из параболических дисперсионных соотношений как для экситонов, так и для фононов. Измеренные сдвиги находились в соответствии с дисперсией экситонов, определенной из других экспериментов Ю и Шена, описанных ниже.

Ю и Шен [3.56] также интерпретировали некоторые максимумы в своих измерениях РКРС как обусловленные возбуждением трех и четырех фононов — двух Γ_{12}^- -фононов и одного или двух акустических фононов соответственно. Для обсуждавшегося выше РКРС второго порядка рассеяние экситона акустическими фононами являлось механизмом, ответственным за затухание экситона. Настоящий случай является следствием того факта, что экситоны, рассеянные на акустических фононах, в свою очередь могут участвовать в рассеянии света. Результаты теоретического анализа представлены с использованием коэффициентов распада. Для процесса третьего порядка с участием одного акустического фонона сечение рассеяния равно

$$d\sigma(\omega_1, \omega_2) \sim \alpha_p(\omega_1) \left\{ \sum_{q_a} \frac{\gamma_a(\omega_1 - \omega_0 - \omega_a(0), q_a)}{\gamma(\omega_1 - \omega_0 - \omega_a(0))} \delta(\omega_1 - \omega_2 - 2\omega_0 - \omega_a(q_a)) \right\} \times \frac{\gamma_R}{\gamma(\omega_1 - \omega_0 - \omega_a(q_a) - \omega_a(0))}. \quad (3.88)$$

Первый коэффициент распада есть вероятность излучения акустического фонона с энергией $\omega_a(q_a) = \omega_1 - \omega_2 - 2\omega_0$, где ω_0 есть энергия Γ_{12}^- -фонона, имеющего очень малую дисперсию. Полный коэффициент распада в скобках записан как сумма по коэффициентам распада для излучения акустических фононов

с определенными волновыми векторами. Последний коэффициент распада представляет собой вероятность излучения света экситоном после его рассеяния акустическим фононом.

В общем случае фигурная скобка в (3.88) содержит сложное усреднение. Основной чертой, однако, является то, что γ_a изменяется непрерывно как функция q_a вплоть до $q_a = q_a(\text{макс})$, которое равно

$$q_a(\text{макс}) = [2M(\omega_1 - \omega_0 - \omega_a(0))]^{1/2} + \\ + [2M(\omega_1 - \omega_0 - \omega_a(q_a) - \omega_a(0))]^{1/2}. \quad (3.89)$$

Для больших q_a величина γ_a резко падает до нуля, так как экситон не может распадаться с излучением фононов при $q_a > q_a(\text{макс})$. Здесь M есть полная масса экситона. Рассеяние с участием акустического фонона с максимальным волновым вектором может быть проиллюстрировано при помощи фиг. 3.4, если параболу идентифицировать как экситонную зону и произвести следующие замены: $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{q}_a$, $\omega_0 \rightarrow \omega_a(\mathbf{q})$, $\omega_1 \rightarrow \omega_1 - \omega_0$, $\omega_2 \rightarrow \omega_2 + \omega_0$. Если предположить также, что скорость звука изотропна, $\omega_a(q_a) = v_s q_a$, то из-за распределения плотности состояний акустических фононов максимум рассеяния будет при $q_a(\text{макс})$, т. е. сечение РКРС будет иметь сильный максимум при

$$\omega_1 - \omega_2 = 2\omega_0 + v_s \times q_a(\text{макс}). \quad (3.90)$$

Из (3.89) и (3.90) следует, что положение максимума рассеяния для трехфононного рассеяния как функция частоты падающего света ω_1 зависит от скорости звука v_s и массы экситона.

Из экспериментального измерения такой зависимости в Cu_2O и приближенного изотропного рассмотрения акустических фононов Ю и Шен получили для массы экситона значение $M = 3,0 \pm 0,2 m_e$. Это значение находится в противоречии с другими измерениями, что указывает на необходимость дальнейших исследований. Тем не менее эксперименты ясно продемонстрировали, что РКРС высших порядков может быть использовано для детального изучения электронных состояний кристаллов с волновыми векторами, значительно большими, чем волновой вектор света. В частности, Ю и Шен [3.56] показали, что как фононы, так и экситоны, участвующие в рассеянии, могут изучаться в области вплоть до $1/4$ части зоны Бриллюэна.

3.4.4. Непрерывный спектр промежуточных состояний с дискретными конечными состояниями

В данном пункте мы обсудим примеры комбинационного рассеяния, которые качественно отличны по своей теоретической интерпретации от предыдущих примеров. Здесь будут рассмо-

трены случаи, в которых необходимо проводить суммирование по многим промежуточным состояниям при вычислении амплитуды рассеяния (3.10). Основные черты РКРС при этом определяются суммарной и разностной интерференциями в амплитуде рассеяния. Сначала мы рассмотрим простейшие случаи рассеяния в твердом теле, когда фотоны находятся в резонансе с непрерывным спектром поглощения. Как и в предыдущих разделах, РКРС в молекулах также представляет особенно наглядный пример такого типа рассеяния.

Полосы непрерывного спектра в твердых телах

Анализ РКРС заметно облегчается, если проводить сравнение с частотной зависимостью диэлектрической восприимчивости. Основным уравнением является (3.50), которое было выведено для рассеяния первого порядка. Используя одномерный пример, мы показали, что эта связь с тензором диэлектрической восприимчивости должна быть верной для разрешенного РКРС первого порядка в кристаллах, причем существенные поправки необходимы только в том случае, если имеются невырожденные зоны, близкие по энергии, например зоны, расщепленные за счет спин-орбитального взаимодействия, когда требуются несколько более сложные формулы [3.8, 3.57—3.60]. Полезно отметить, что формула (3.50) также верна, если учитывать влияние экситонов в приближении эффективной массы. Единственным необходимым условием является предположение о постоянстве матричных элементов электрон-фононного взаимодействия. Таким образом, формулы с использованием χ в принципе содержат все экситонные эффекты и эффекты уширения линий промежуточных состояний.

Проводилось много исследований РКРС в полупроводниках, при которых сравнивались экспериментальные частотные зависимости тензоров РКРС и диэлектрических функций [3.7, 3.8, 3.57—3.62]. В каждой из этих работ наблюдались ожидавшиеся общие критические свойства. Однако при внимательном рассмотрении во многих случаях [3.58—3.62] имеются определенные разногласия между положениями критических точек, даваемых РКРС и модуляционной спектроскопией. Для наших примеров мы выбрали эксперименты, которые проводились достаточно подробно, чтобы можно было проверить простую теорию.

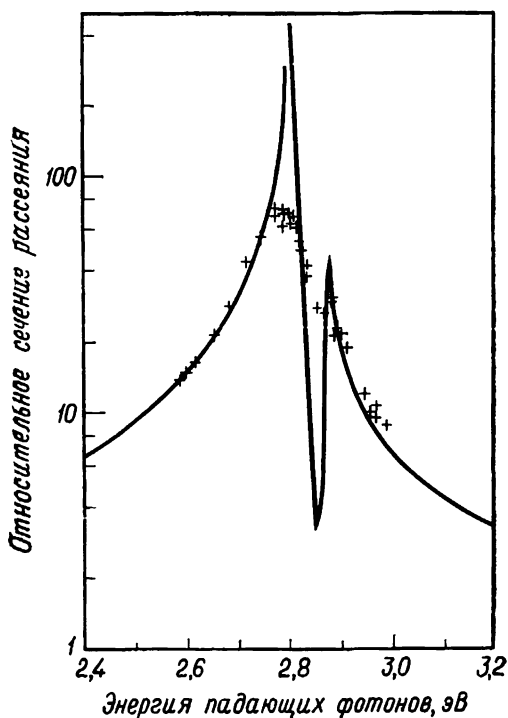
Наиболее наглядно интерпретируемым экспериментом является работа Белла и др. [3.58], которые наблюдали РКРС вблизи самых низких по энергии прямых междузонных переходов в GaP. В этом случае критическая точка хорошо известна — это точка M_0 , и волновые функции с учетом спин-орбитального

расщепления известны для GaP и других полупроводников. Этот случай представляется идеальным для сравнения экспериментально измеренных интенсивностей РКРС с соотношениями, содержащими диэлектрическую восприимчивость. Кроме того, экситонные эффекты малы, и следует ожидать, что могут быть использованы теоретические выражения для восприимчивости, полученные на основе модели свободных электронов.

Единственным усложнением в этом случае является то, что спин-орбитальное расщепление валентных зон образует две критические точки, разделенные энергией только 0,08 эВ. Так как энергия фононов есть $\omega_0 \sim 0,05$ эВ, вклады, обусловленные критическими точками при ω_1 и $\omega_2 = \omega_1 - \omega_0$, будут перекрываться и интерферировать. Это было учтено Кардоной [3.8] на основе приближения, при котором пренебрегается частотой фононов, временами жизни электронов и рассеянием в другие зоны. Теоретическая формула представляет собой специальный случай формулы (3.91), даваемой ниже, когда постоянный член равен нулю и постоянные A и B связаны простым соотношением [3.8].

Результаты Белла и др. [3.58] для частотной зависимости интенсивности РКРС TO -фононами представлены на фиг. 3.15. Экспериментальные данные указывают на существование максимумов вблизи каждой критической точки и имеется намек на существование предсказанного ослабления рассеяния между критическими точками. Теоретические результаты представлены в виде непрерывной линии. Общее согласие является очень хорошим, и учет эффектов конечных времен жизни и конечной частоты фононов смягчил бы резкие особенности теоретической кривой и улучшил бы согласие. В заключение отметим, что в подобном случае экспериментально наблюдаемое РКРС хорошо описывается простой теорией и что при соответствующем введении времен жизни, фононных частот, экситонных эффектов и т. п. с помощью теоретического анализа РКРС можно определить электрон-фононное взаимодействие [3.8, 3.57].

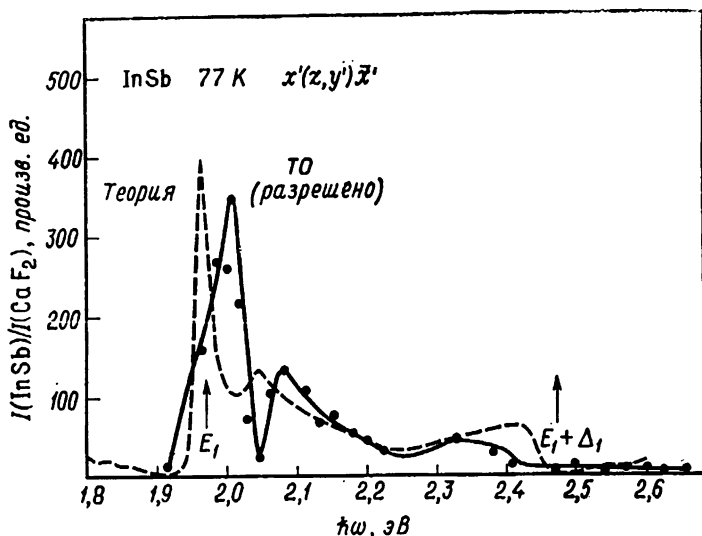
Обсудим результаты экспериментальных исследований РКРС [3.59—3.62] вблизи критических точек E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в полупроводниках [3.63]. Эти критические точки являются сильно анизотропными, имеют одну тяжелую массу и соответствуют состояниям в произвольных точках вдоль линии симметрии в зоне Бриллюэна. Для правильного описания диэлектрической восприимчивости, очевидно, необходимо учитывать экситонные эффекты [3.63—3.65]. Зонные и экситонные состояния для критических точек E_1 и $E_1 + \Delta_1$ не столь хорошо изучены, как для состояний E_0 и $E_0 + \Delta_0$, и теоретические предсказания более сложны. Однако сравнения частотной зависимости РКРС и структуры в экспериментальных спектрах восприимчивости проводились.



Фиг. 3.15. Сечение комбинационного рассеяния как функция энергии падающего фотона для разрешенного рассеяния фонами первого порядка в GaP при комнатной температуре.

Экспериментальные результаты (крестики) и теоретические результаты (непрерывная кривая, см. текст) были совмещены при 2,64 эВ. (По данным Белла и др. [3.58].)

Наиболее изученным случаем является РКРС в InSb, изучавшееся двумя группами ученых [3.60, 3.61]. Полученные два набора результатов представлены на фиг. 3.16 и 3.17. Они в основном согласуются, но имеются и различия. Дрейбродт и др. [3.60] измеряли интенсивность РКРС TO -фонами в диапазоне энергий, включающем E_1 и $E_1 + \Delta_1$. Их результаты представлены на фиг. 3.16. Из экспериментальных данных можно видеть, что существуют две хорошо разделенные критические точки с небольшим промежуточным максимумом. Эти авторы сравнивали свои результаты с предсказанной частотной зависимостью РКРС (штриховая кривая), основанной на экспериментально измеренной частотной зависимости χ . Таким образом, явно учтены влияние конечного времени жизни и экситонные эффекты. Однако авторы пренебрегают частотой фононов. Их выражение для



Фиг. 3.16. Экспериментально измеренный резонанс в сечении комбинационного рассеяния InSb для разрешенного рассеяния ТО-фононами при 77 К.

Штриховая линия соответствует расчету, описанному в тексте. (По данным Дрейброта и др. [3.60].)

матричного элемента для комбинационного рассеяния имеет вид

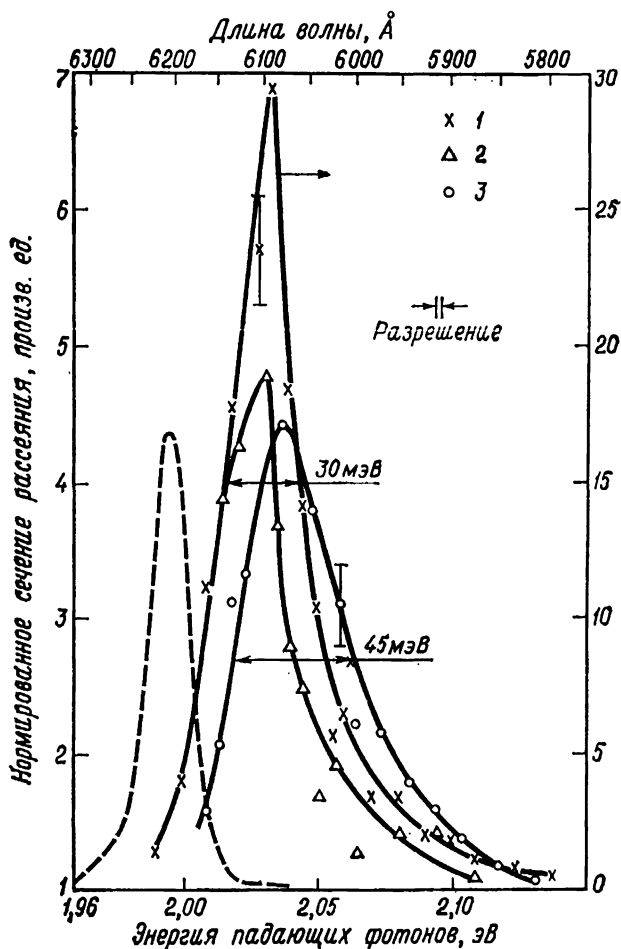
$$K \sim A(\chi^+ - \chi^-) + B \frac{d}{d\omega}(\chi^+ + \chi^-) + C. \quad (3.91)$$

Здесь χ^+ и χ^- — соответствующие вклады в χ зон, расщепленных спин-орбитальным взаимодействием. В этом случае спин-орбитальное расщепление велико и оба вклада могут быть разделены. Рассмотрим более низкий максимум E_1 , для которого $\chi^- \approx 0$. Тогда выражение (3.91) упрощается:

$$K \sim A\chi + B \frac{d}{d\omega} \chi + C. \quad (3.92)$$

Это есть общая линейная комбинация трех членов различного типа, даваемых в (3.50), с пренебрежением частотой фононов. Резкий пик на теоретической кривой на фиг. 3.16 обусловлен членом $d\chi/d\omega$ в (3.92), и более сглаженная структура обусловлена другими членами. Постоянная C подобрана таким образом, чтобы вещественная часть матричного элемента была равна нулю в области как раз над максимумом E_1 . Это дает минимум в теоретической частотной зависимости интенсивности РКРС, что находится в общем согласии с измеренной зависимостью.

Самой заметной особенностью при сравнении теории и эксперимента является то, что резкий максимум в РКРС имеет



Фиг. 3.17. Экспериментально измеренное сечение комбинационного рассеяния в InSb как функция частоты падающих фотонов.

1—рассеяние LO-фононами, вызванное поверхностным электрическим полем ($T=12$ K); 2—разрешенное рассеяние LO-фононами ($T=14$ K); 3—разрешенное рассеяние TO-фононами ($T=10$ K). Взаимное расположение поверхности образца и векторов поляризации света описано в [3.61]. Штриховая линия—частотная зависимость $|d\chi/d\omega|^2$, полученная из экспериментального спектра отражения InSb при частотной модуляции, $T=5$ K [3.66] (По данным Ю и Шена [3.61].)

место при более высокой энергии, чем это предсказывается из оптических измерений положения критических точек [3.65, 3.66]. Подобный сдвиг наблюдался также при резонансном усилении рассеяния другими фононами. Это явление лучше всего иллюстрируется результатами Ю и Шена [3.61], представленными

на фиг. 3.17, где приведены частотные зависимости РКРС для нескольких линий комбинационного рассеяния. Все линии имеют резкие максимумы интенсивности, подобные максимуму в частотной зависимости $|d\chi/d\omega|^2$, но они смещены в сторону более высоких энергий на $\sim 0,05$ эВ. Подобные сдвиги наблюдались и в других веществах вблизи критической точки E_1 [3.59, 3.62]. Кроме того, Ю и Шен [3.61] показали, что максимум РКРС не сдвигается при изменении температуры точно так же, как критическая точка.

Сдвиги в положении максимумов в спектрах РКРС к более высоким энергиям по отношению к положениям максимумов, наблюдавшихся с помощью модуляционной спектроскопии, обнаружены также в других аналогичных полупроводниках [3.59, 3.62]. Например, при РКРС вблизи E_1 и $E_1 + \Delta_1$ в Ge [3.59] наблюдался только один максимум, расположенный между E_1 и $E_1 + \Delta_1$. Это явление можно объяснить, предположив, что член, соответствующий внутризонному рассеянию, пропорциональный A в (3.91), пренебрежимо мал. Положение максимума, однако, сдвинуто примерно на 45 мэВ выше положения, предсказываемого (3.91). Во всех работах, в которых сообщалось о сдвигах, исследовались энергетические щели E_1 или $E_1 + \Delta_1$. Пока все еще не ясно, является ли это общим свойством щелей с большей энергией или же это специфические особенности щелей E_1 .

Удовлетворительного объяснения этих сдвигов пока не существует. По-видимому, включение правильной энергии фононов (0,02 эВ) в теорию не приведет к согласию теории и эксперимента. Как мы указывали, экситоны уже включены должным образом в восприимчивости, определенные экспериментально, так что сдвиги не могут быть просто отнесены к «экситонным эффектам». Дрейброт и др. [3.60] показали, что взаимная компенсация различных членов в матричном элементе для комбинационного рассеяния может привести к появлению структуры в частотной зависимости РКРС, но, по-видимому, сдвиг главного максимума этим объяснить нельзя.

Предполагалось также [3.61], что этот сдвиг обусловлен эффектом двойного резонанса, зависящим от волнового вектора фонона. Однако, как впервые было показано Якоби [3.67] и обсуждалось более подробно в разд. 3.2 и в работах [3.22, 3.68, 3.69], двойной резонанс в данном случае не приводит к дополнительному усилению. Это ясно показано на одномерном примере (3.52)—(3.59), из которого следует, что дополнительные максимумы могут иметь место только для волновых векторов, превышающих минимальную величину. Эти же аргументы могут быть применены к настоящему случаю, и можно показать, что типичные значения волновых векторов фононов много меньше, чем это минимальное значение.

Полосы непрерывного спектра в молекулах

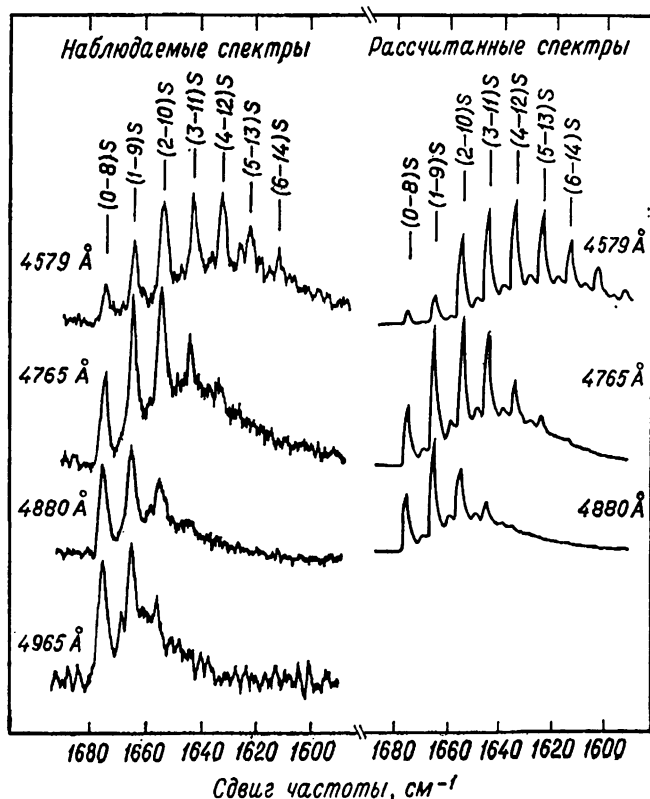
Среди возможных промежуточных состояний двухатомной молекулы, рассматривавшихся в п. 3.4.2, могут быть полосы непрерывного спектра, которые являются колебательно-вращательными состояниями свободной молекулы. Для фотонов, совпадающих по энергии с такой полосой, состояния этой полосы могут быть основными промежуточными состояниями [3.70—3.72]. Процесс рассеяния в этом случае весьма подобен рассеянию с участием полос непрерывного спектра в твердых телах, за исключением того, что 1) правила отбора являются намного менее строгими, так как нет трансляционной симметрии и 2) сильное электронно-колебательное взаимодействие приводит к необходимости использования при количественных расчетах методов, не связанных с теорией возмущений.

Выражение для матричного элемента остается тем же (3.10), и диаграммное представление дано на фиг. 3.2, в. Матричные элементы \mathcal{H}_{MR} , используемые в (3.10), представляют собой в данном случае перекрытия ядерных волновых функций, взвешенные посредством матричных элементов дипольных переходов между основным и возбужденным электронными состояниями. В границах приближения Франка — Кондона эти величины могут быть рассчитаны на основе уравнений движения атомов с функциями потенциальной энергии $V_g(r)$ и $V_{ex}(r)$ для основного и возбужденного электронных состояний соответственно. Здесь r есть расстояние между ядрами в двухатомной молекуле. Таким образом, этот метод является трудоемким, но прямым методом расчета вклада любого промежуточного состояния в матричный элемент для комбинационного рассеяния света.

Главной темой нашего обсуждения является суммирование по промежуточным состояниям в области непрерывного спектра. Основные особенности ясно видны при приближенном рассмотрении, когда электронно-колебательное взаимодействие учитывается как возмущение \mathcal{H}'_m . Тогда приближенные собственные состояния нулевого порядка соответствуют несвязанным атомам, которые обладают некоторой кинетической энергией, и функция плотности состояний имеет вид квадратного корня, так же как и в случае трехмерной зоны в приближении эффективной массы в твердом теле. Сделав предположение о постоянстве матричных элементов, мы приходим к выражениям (3.36) и (3.37), описывающим «независимый двойной резонанс». Эти выражения тесно связаны с подобными выражениями для твердых тел; основным различием является только то, что отсутствие трансляционной симметрии приводит к выражению (3.37), представляющему собой произведение «входных» и «выходных» восприимчивостей, а не к разностному выражению (3.41),

соответствующему «связанному двойному резонансу» в твердых телах.

В качестве частного примера мы рассмотрим случай молекулы I_2 , который был подробно изучен [3.33, 3.70, 3.73, 3.74]. В этом случае в отличие от обсуждавшегося в п. 3.4.2 резонанса при дискретных состояниях возрастание рассеяния имеет место одновременно для многих возможных переходов, происходящих при рассеянии. Спектр является очень сложным и состоит из многих колебательных порядков, каждый из которых расщеплен на вращательные и колебательные уровни с различным расстоянием между ними. Примеры тонкой структуры в определенных колебательных порядках представлены на фиг. 3.18, взятой из работы Уильямса и Руссо [3.70]. Каждый пик в спектре комби-



Фиг. 3.18. Экспериментально измеренные и теоретически рассчитанные спектры РКРС в молекулах иода для переходов $\Delta v'' = 8$. S -числа соответствуют начальному и конечному колебательному состояниям S -ветвей. (По данным Уильямса и Руссо [3.70].)

национного рассеяния соответствует конкретным начальным и конечным состояниям и может изучаться в отдельности.

На фиг. 3.18 показаны также результаты теоретических расчетов Уильямса и Руссо [3.70], которые рассчитали матричные элементы, используя приближение Франка — Кондона, и провели численное интегрирование по состояниям непрерывного спектра. Их численные результаты для относительных амплитуд различных линий спектра рассеяния как функций частоты сильно зависят от выбора потенциалов $V_g(r)$ и $V_{ex}(r)$, которые подбирались так, чтобы наилучшим образом соответствовать экспериментальным данным. Таким образом, РҚРС в случае полос непрерывного спектра дает информацию о межъядерном взаимодействии $V_{ex}(r)$ для определенных электронных состояний в дополнение к информации, получаемой из резонанса с дискретными состояниями. Состояния непрерывного спектра особенно чувствительны к виду функции $V_{ex}(r)$ как при малых, так и при больших r . Следует отметить, что этот метод может быть использован также для несвязанных электронных состояний, для которых существует только непрерывный спектр и нет дискретных состояний.

3.4.5. Промежуточные и конечные состояния в области непрерывного спектра

В этом пункте мы рассмотрим последний тип РҚРС, при котором необходимо проводить суммирование по непрерывному спектру конечных состояний и для каждого конечного состояния оценивать матричный элемент посредством суммирования по непрерывному спектру промежуточных состояний. Все теоретические расчеты подобны расчетам, проводившимся в предыдущем пункте, но при сравнении с экспериментом качественное различие вносит сумма по конечным состояниям. В данном случае следует рассматривать интенсивность рассеяния как функцию частоты падающего света ω_1 и форму линий спектра рассеяния как функцию частоты рассеянного света ω_2 для фиксированной частоты ω_1 . Наиболее простыми примерами являются те, в которых резонансные множители в основном постоянны для всех конечных состояний. В этом случае применимы все выводы, полученные для одиночного конечного состояния, с единственным изменением, заключающимся в том, что формы линий в спектре рассеяния определяются плотностью конечных состояний. Мы не будем рассматривать подобных примеров и ограничимся случаями, при которых резонансные множители сильно меняются для различных возможных конечных состояний.

РҚРС высшего порядка в кристаллах является наилучшим теоретическим и экспериментальным примером рассеяния рас-

сматриваемого типа. Согласно закону сохранения импульса, полный импульс конечного состояния определяется условиями эксперимента. Для данного полного импульса существует непрерывный спектр возможных конечных состояний, соответствующих импульсам отдельных возбуждений. Промежуточные состояния подобным же образом выбираются по их импульсам. Аналитические соотношения между энергией и импульсом для возбуждений кристалла приводят к резонансным эффектам, которые могут коренным образом различаться для разных конечных состояний.

Наиболее очевидным примером зависимости резонанса от волнового вектора является случай двойного резонанса, происходящего в области непрерывного спектра. Он обсуждался в разд. 3.2, где было показано, что при рассеянии второго порядка, когда фотоны находятся в области непрерывного спектра поглощения, интенсивность РКРС сильно возрастает для фононов, удовлетворяющих условиям двойного резонанса. В случае одномерного кристалла, рассмотренного в разд. 3.2, двойной резонанс проявляется как максимум лоренцевой формы в зависимости сечения рассеяния от волнового вектора q каждого фонона. В этом случае двойной резонанс может давать основной вклад в рассеяние второго порядка, а импульс фононов может быть ограничен узкой областью, которая является функцией частоты падающего света.

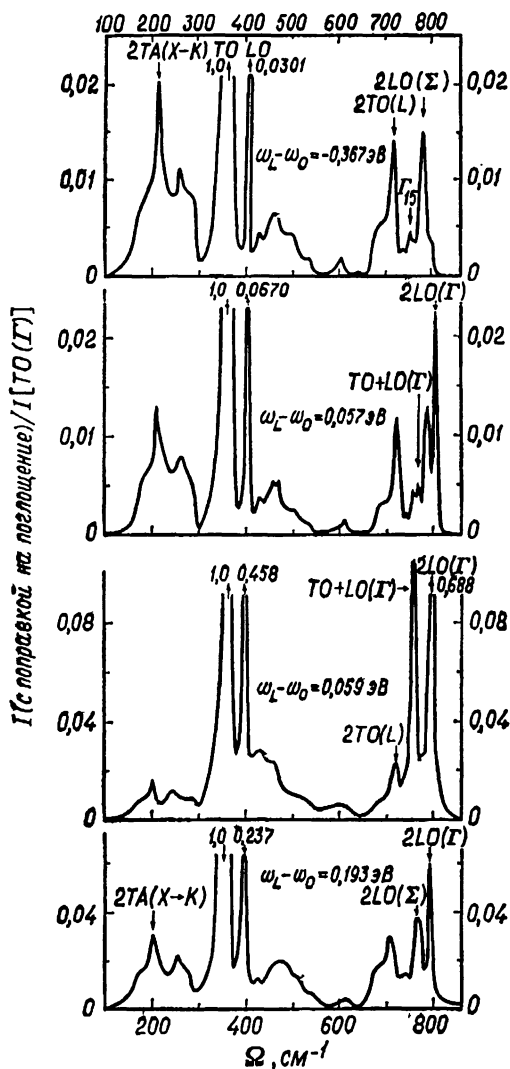
Результаты расчетов для трехмерного случая [3.22, 3.68] также кратко обсуждаются в разд. 3.2. В этом случае двойной резонанс ведет только к слабой логарифмической частотной зависимости. Усиливается ли рассеяние лишь небольшой частью фононов с определенным волновым вектором в случае трех измерений, зависит от времен жизни электронов и природы взаимодействия. Зависящее от q фрёлиховское взаимодействие, важное в РКРС, приводит к увеличению рассеяния фононами с малыми волновыми векторами (q значительно меньше волновых векторов, соответствующих границе зоны Бриллюэна). Это может вызывать сильное РКРС на LO -фононах с волновыми векторами вблизи центра зоны Бриллюэна. Следовательно, можно ожидать, что в полярных полупроводниках фрёлиховское взаимодействие может приводить к сильному, с резким максимумом РКРС с основным вкладом двойного (многократного) резонанса. В случае рассеяния, обусловленного деформационным потенциалом, линии не изменяются столь сильно, хотя могут иметь место максимумы, не связанные с критическими точками [3.22, 3.68].

Обратимся теперь к экспериментальным результатам, где качественные особенности такого рассеяния ясно выражены. Сначала рассмотрим случай, при котором фотоны находятся вблизи резонанса, но не в резонансе с экситонными и зонными

состояниями в полупроводнике. Резонансное усиление РКРС второго порядка LO -фононами рассматривалось многими авторами [3.17, 3.37—3.46, 3.57, 3.75—3.77]. В этом случае наблюдаются резкие максимумы в спектрах рассеяния. Влияние матричных элементов, приводящее к ограничению фононов центром зоны Бриллюэна, является столь сильным, что вклад множителей, описывающих плотность состояний, совершенно незаметен. Пример рассеяния вблизи резонанса представлен на фиг. 3.11, откуда можно видеть, что максимум $2LO$ почти такой же узкий, как и максимум $1LO$. Для фотонов с энергией выше края поглощения этот максимум становится еще уже [3.42]. Кроме того, наблюдались также комбинационные максимумы $LO + TO$. Наиболее изученным является случай GaP, для которого Вайнштейн и Кардона [3.57] измеряли интенсивности рассеяния для фотонов с энергией вблизи края прямых междузонных переходов. Максимумы для $2LO$ и $LO + TO$, не связанные с критическими точками, представлены на фиг. 3.19. Расчеты интегральной интенсивности рассеяния для трехмерного случая, соответствующие этим экспериментам, проведены Цайером [3.68]. Согласно для $LO + TO$ и $2LO$ было очень хорошим. Цайер [3.68] предсказал также форму линии фононных максимумов. В случае GaP не наблюдалось дополнительных пиков для $2TO$ -фононов вблизи центра зоны. Следует отметить, однако, что в Ge вблизи двумерной критической точки E_1 (где множители двойного резонанса являются более существенными, как это обсуждалось в разд. 3.2) наблюдались дополнительные максимумы для $2TO$ -фононов с волновыми векторами вблизи центра зоны Бриллюэна [3.78].

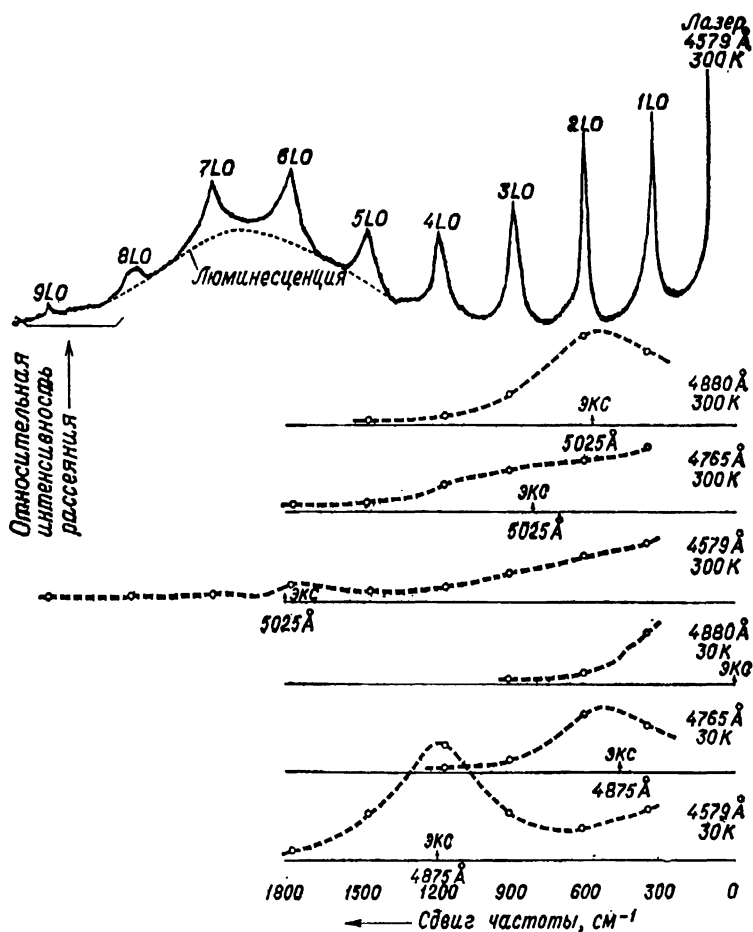
Подобного типа изменения в двухфононных спектрах происходят и при резонансах с непрямыми переходами. В этих случаях в рассеянии участвуют фононы с волновыми векторами, соответствующими обращению в нуль одного из энергетических знаменателей в теоретическом выражении (3.32). Так как только один из знаменателей является резонансным, суммы по промежуточным состояниям имеют вид, даваемый (3.26)—(3.29). Результатом является то, что двухфононный спектр изменяется таким же образом, как и в случае двойных резонансов, т. е. интенсивность рассеяния в зависимости от частоты стремится к бесконечности по линейному закону в одномерном случае, как корень квадратный в двумерном случае и по логарифмическому закону в трехмерном случае. Резонансы с непрямыми переходами наблюдались в работах [3.77, 3.79]. При этом имелись изменения в форме спектров второго порядка, но не наблюдалось дополнительных максимумов.

Интересно отметить, что теоретическая формулировка рассеяния вблизи резонанса с непрямыми переходами является та-



Фиг. 3.19. Спектры комбинационного рассеяния GaP, нормированные по отношению к интенсивности рассеяния первого порядка TO -фононами.

Обозначение $\omega_L - \omega_0$ соответствует разнице энергий лазерного излучения и энергетической щели для прямых переходов. Линии, обозначенные $TO + LO(\Gamma)$ и $2LO(\Gamma)$, сильнее возрастают при резонансе, чем другие линии. (По данным Вайнштейна и Кардону [3.57].)



Фиг. 3.20. *Верхний спектр*: нескорректированный спектр рассеяния в CdS при 300 К при возбуждении 4579 Å. *Нижне*: скорректированные значения интенсивностей многофононных максимумов в спектрах рассеяния CdS как функции температуры и частоты лазера. Стрелки указывают примерные значения энергии свободного экситона с $n = 1$ и связанных экситонов I_2 и I_3 . (По данным Лейте и др. [3.75].)

кой же, как и для рассеяния вблизи резонанса с запрещенным переходом. Анализ, проведенный для двухфононного рассеяния в Si_2O (п. 3.4.3 и [3.55]), также может быть применен к случаю не прямых экситонных переходов, а проведенный выше анализ применим к резонансу с областью непрерывных состояний нижней (α) зоны в Si_2O .

Для фотонов с энергией выше края поглощения в области непрерывного спектра поглощения рассеяние высшего порядка

еще более ярко выражено. Как и в предыдущих случаях, лучшим примером является CdS [3.42, 3.75, 3.76]. Лейте и др. [3.75] и Клейн и Порто [3.76] исследовали спектры РКРС в CdS, используя для возбуждения несколько линий аргонового ионного лазера, имеющих энергию, соответствующую области непрерывного поглощения электронами в зоне. На фиг. 3.20 представлены результаты Лейте и др. [3.75]. Показаны резкие пики n - LO от $n = 1$ до $n = 9$. Других линий комбинационного рассеяния на фиг. 3.20 нет, хотя комбинационные линии $TO + LO$ также могут наблюдаться в некоторых случаях [3.42]. Подобные результаты получены и для других полярных полупроводников [3.37, 3.38, 3.46], поэтому очевидно, что интенсивные, резкие многократные LO -линии характерны для РКРС в этих материалах.

Наиболее необычной чертой рассеяния при частоте возбуждающего света выше края поглощения является большая интенсивность рассеяния высокого порядка, которая не понижается с увеличением порядка, как это следует из простой теории возмущений. Это явление было интерпретировано Мартином и Вармой [3.80] как каскадный процесс, подобный процессам высокого порядка в Si_2O , обсуждавшимся в п. 3.4.3. Анализ в этом случае очень сложен вследствие интерференции между различными промежуточными состояниями в области непрерывного спектра, по которым должно производиться правильное суммирование. Предложение о каскадном описании было поддержано анализом Цайера [3.69] и Мартина [3.22], которые заключили, что описание с помощью коэффициентов распада приблизительно верно для порядков рассеяния $n > 3$, хотя и не верно для $n = 2$. В этом случае РКРС явно зависит от времен жизни промежуточных состояний и имеется характеристическое время задержки, как и в резонансной флуоресценции, но расчет вероятностей комбинационного рассеяния должен учитывать интерференцию между различными промежуточными состояниями в области непрерывного спектра [3.22, 3.69, 3.80].

3.5. Заключение

Выведены основные теоретические формулы, описывающие РКРС, и в некоторых типичных случаях рассмотрены следствия, вытекающие из них. Основной формулой является выражение для матричного элемента (3.10), полученное во втором порядке теории возмущений по взаимодействию излучение — вещество. Разложение этого выражения по приближенным собственным состояниям материальной системы приводит к часто используемому выражению (3.33) и аналогичным выражениям

более высокого порядка по взаимодействию между приближенными собственными состояниями. В каждом случае основными теоретическими различиями являются различия между дискретными и непрерывными промежуточными и конечными состояниями, разные комбинации которых образуют те типы резонансного рассеяния, которые обсуждались в разд. 3.2.

Было обнаружено, что два понятия являются наиболее важными при интерпретации РКРС: 1) связь матричного элемента для комбинационного рассеяния с диэлектрической восприимчивостью и 2) двойные (многократные) резонансы, которые описывают эволюцию участвующих в рассеянии состояний материальной системы с помощью последовательного рассеяния между приближенными собственными состояниями. Основное выражение (3.10) показывает, что полюсы в матричном элементе для комбинационного рассеяния имеют место при тех же частотах, что и полюсы в диэлектрической восприимчивости, но матричные элементы взаимодействия излучение — вещество в обоих случаях различаются. Это очень полезно при интерпретации случаев, когда различие матричных элементов мало по сравнению с изменением плотности состояний. Двойной или многократный резонанс описывает случаи, в которых формальный матричный элемент взаимодействия излучение — вещество сам по себе является очень сложной функцией частот фотонов. В таких ситуациях зависимость РКРС от промежуточных состояний заметно отличается от зависимости диэлектрической восприимчивости.

Применение основных формул к частным случаям для каждого типа рассеяния обсуждалось в разд. 3.4 с помощью результатов, выведенных в разд. 3.2 и 3.3. В большинстве случаев экспериментальные результаты и сравнения с теоретическими расчетами могли использоваться для иллюстрации основных особенностей теоретических формул. Этими особенностями являются различные виды резонансов лоренцева типа с дискретными промежуточными состояниями, обсуждавшиеся в пп. 3.4.2 и 3.4.3, и интерференция между промежуточными состояниями в области непрерывного спектра, рассмотренная в пп. 3.4.4 и 3.4.5. В случае рассеяния последнего типа с промежуточными и конечными состояниями в области непрерывного спектра экспериментальных данных недостаточно для количественного изучения резонансных изменений в форме линий в спектре рассеяния. В этом случае простая модель одномерного кристалла для фонного рассеяния высокого порядка, описанная в разд. 3.2, достаточна при рассмотрении дополнительной структуры в спектрах рассеяния. Эта структура является функцией энергии фотонов и зависит от природы резонансных промежуточных состояний.

Литература

- 3.1. *Hettler W.*, The Quantum Theory of Radiation, 3rd ed., Oxford at the Clarendon Press, Oxford, 1957. (Имеется перевод: В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.)
- 3.2. *Сущинский М. М.*, Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов, изд-во «Наука», 1969.
- 3.3. *Williams P. F., Rousseau D. L., Dworetzky S. H.*, Phys. Rev. Letters, 32, 196 (1974).
- 3.4. *Loudon R.*, Proc. Roy. Soc. (London), A275, 218 (1963).
- 3.5. *Ganguly A. K., Birman J. L.*, Phys. Rev., 162, 806 (1967).
- 3.6. *Birman J. L.*, в книге: Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1971, p.15.
- 3.7. *Pinczuk A., E. Burstein*, в книге: Proc. 10th Intern. Conf. Physics of Semiconductors. Cambridge, Mass. 1970, U. S. AEC, Tech. Inform. Div., Oak Ridge, Tenn., 1970, p. 727.
- 3.8. *Cardona M.*, Surface Sci., 37, 100 (1973).
- 3.9. *Loudon R.*, Advan. Phys., 13, 423 (1964).
- 3.10. *Martin R. M.*, в книге: Light Scattering in Solids, ed. by Balkanski, Flammarion, Paris, 1971, p. 25.
- 3.11. *Martin R. M., Damen T. C.*, Phys. Rev. Letters, 26, 86 (1971).
- 3.12. *Martin R. M.*, Phys. Rev., B4, 3676 (1971).
- 3.13. *Bendow B., Birman J. L.*, Phys. Rev., B1, 1678 (1970).
- 3.14. *Бур Г. А., Пукис Г. Е.*, ФТТ, 2, 2287 (1960).
- 3.15. *Ralston J. M., Wadsack R. L., Chang R. K.*, Phys. Rev. Letters, 25, 814 (1970).
- 3.16. *Damen T. C., Scott J. F.*, Solid State Commun, 9, 383 (1971).
- 3.17. *Callender R. H., Sussman S. S., Selders M., Chang R. K.*, Phys. Rev., B7, 3788 (1973).
- 3.18. *Berkowicz R., Price D. H.*, Solid State Commun., 14, 195 (1974).
- 3.19. *Mills D. L., Burstein E.*, Phys. Rev., 188, 1465 (1965).
- 3.20. *Bendow B.*, Phys. Rev., B2, 5051 (1970).
- 3.21. *Zeyher R., Ting C., Birman J. L.*, Phys. Rev., B10, 1725 (1974).
- 3.22. *Martin R. M.*, Phys. Rev., B10, 2620 (1974).
- 3.23. *Leite R. C. C., Scott J. F.*, Phys. Rev. Letters, 22, 130 (1969).
- 3.24. *Klein M. V.*, Phys. Rev., B8, 919 (1973).
- 3.25. *Рибане К. К.*, Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристалла, изд-во «Наука», 1968.
- 3.26. *Shen Y. R.*, Phys. Rev., B9, 622 (1974).
- 3.27. *Compaan A., Cummins H. Z.*, Phys. Rev. Letters, 31, 41 (1973).
- 3.28. *Birman J. L.*, Solid State Commun., 13, 1189 (1973).
- 3.29. *Гросс Е. Ф., Жилич А. Г., Захарченко Б. П., Варфаломеев А. В.*, ФТТ, 3, 1445 (1961).
- 3.30. *Compaan A., Cummins H. Z.*, Phys. Rev., B6, 4753 (1972).
- 3.31. *Herzberg G.*, Molecular Spectra and Molecular Structure, Vol. I van Nostrand-Reinhold, New York, 1950.
- 3.32. *Steinfeld J. L., Campbell J. D., Weiss N. A.*, J. Mol. Spectrosc., 29, 204 (1969).
- 3.33. *Holzer W., Murphy W. F., Berstein H. J.*, J. Chem. Phys., 52, 399 (1970).
- 3.34. *Kroll M., Swanson D.*, Chem. Phys. Letters, 9, 115 (1971).
- 3.35. *Fouche D. G., Chang R. K.*, Phys. Rev. Letters, 29, 536 (1972).
- 3.36. *Peters R. L. St., Silverstein S. D., Lapp M., Penney C. M.*, Phys. Rev. Letters, 30, 191 (1973).
- 3.37. *Scott J. F., Leite R. C., Damen T. C.*, Phys. Rev., 188, 1285 (1969).
- 3.38. *Leite R. C. C., Damen T. C., Scott J. F.*, в книге: Light Scattering in Solids, ed. by G. B. Wright, Springer-Verlag New York 1969, p. 359.
- 3.39. *Гросс Е. Ф., Пермогоров С. А., Трапников В. В., Селькин А. В.*, ФТТ, 13, 699 (1971).
- 3.40. *Пермогоров С. А., Трапников В. В.*, ФТТ, 13, 709 (1971).

- 3.41. Гросс Е. Ф., Пермогоров С. А., Трапников В. В., Селькин А. В., в книге: Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1971, p. 238—243.
- 3.42. Damen T. C., Leite R. C. C., Shah J., в книге: Proc. 10th International Conference on the Physics of Semiconductors, Cambridge, Mass., ed. by S. P. Keller, J. C. Hensel, F. Stern, USAEC Div. of Technical Information Extension, Oak Ridge, Tenn., 1970, p. 735.
- 3.43. Colwell P. J., Klein M. V., Solid State Commun., 8, 2 2095 (1969).
- 3.44. Williams P. F., Porto S. P. S., в книге: Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1971, p. 70, 71.
- 3.45. Damen T. C., Shah J., Phys. Rev. Letters, 27, 1506 (1971).
- 3.46. Scott J. F., Damen T. C., Silfvast W. T., Leite R. C. G., Cheesman L. E., Opt. Commun., 1, 397 (1970).
- 3.47. Williams P. F., Porto S. P. S., Phys. Soc. Japan, 32, 1674 (1972).
- 3.48. Fukumoto T., Yoshida H., Nakashima S., Mitsuishi A., J. Phys. Soc. Japan, 32, 1674 (1972).
- 3.49. Гросс Е. Ф., Плюхин А. Г., Суслина Л. Г., Шадрин Е. Б., Письма в ЖЭТФ, 15, 312 (1972).
- 3.50. Рашба Е. И., Гургенишвили Г., ФТТ, 4, 1029 (1962).
- 3.51. Tait W. C., Weiher R. L., Phys. Rev., 166, 769 (1968).
- 3.52. Conradt J., Haering R. R., Phys. Rev., 185, 1088 (1969).
- 3.53. Vella-Coleiro-G. P., Phys. Rev. Letters, 23, 697 (1969).
- 3.54. Thomas D. G., Hopfield J. J., Phys. Rev., 128, 2135 (1962).
- 3.55. Yu P. Y., Shen Y. R., Petroff Y., Falicov L. M., Phys. Rev. Letters, 30, 283 (1973).
- 3.56. Yu P. Y., Shen Y. R., Phys. Rev. Letters, 32, 939 (1974).
- 3.57. Weinstein B. A., Cardona M., Phys. Rev., B8, 2795 (1973).
- 3.58. Bell M. I., Tyte R. N., Cardona M., Solid State Commun., 13, 1833 (1973).
- 3.59. Cerdeira F., Dreybrodt W., Cardona M., Solid State Commun., 11, 1127 (1972).
- 3.60. Dreybrodt W., Richter W., Cardona M., Solid State Commun., 11, 1127 (1972).
- 3.61. Yu P. Y., Shen Y. R., Phys. Rev. Letters, 29, 468 (1972).
- 3.62. Rubloff G. W., Anastassakis E., Pollak F. H., Solid State Commun., 13, 1755 (1973).
- 3.63. Phillips J. C., в книге: Solid State Physics, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Vol. 18, p. 56, Academic Press, New York, 1966.
- 3.64. Kane E. O., Phys. Rev., 180, 852 (1969).
- 3.65. Zucca R. R. L., Shen Y. B., Phys. Rev., B1, 2668 (1970).
- 3.66. Shaklee K. L., Rowe J. E., Cardona M., Phys. Rev., 174, 828 (1968).
- 3.67. Yacoby Y., Solid State Commun., 13, 1061 (1973).
- 3.68. Zeyher R., Phys. Rev., B9, 4439 (1974).
- 3.69. Zeyher R., Solid State Commun., 16, 49 (1975).
- 3.70. Williams P. F., Rousseau D. L., Phys. Rev. Letters, 30, 951 (1973).
- 3.71. Berjot M., Jacon M., Bernard L., Optics Commun., 4, 246 (1971).
- 3.72. Behringer J., Z. Physik, 229, 209 (1969).
- 3.73. Kiefer W., Bernstein H. J., J. Mol. Spectrosc., 43, 366 (1972).
- 3.74. Berjot M., Jacon M., Bernard L., Opt. Commun., 4, 117 (1971).
- 3.75. Leite R. C. C., Scott J. F., Damen T. C., Phys. Rev. Letters, 22, 780 (1969).
- 3.76. Klein M. V., Porto S. P. S., Phys. Rev. Letters, 22, 782 (1969).
- 3.77. Klein P. B., Masui H., Song J., Chang R. K., Solid State Commun., 14, 1163 (1974).
- 3.78. Renucci M. A., Renucci J. B., Zeyher R., Cardona M., Phys. Rev., B10, 4309 (1974).
- 3.79. Bottger G. L., Damsgard C. V., Solid State Commun., 9, 1277 (1971).
- 3.80. Martin R. M., Varma C. M., Phys. Rev. Letters, 26, 1241 (1971).

4. Электронное комбинационное рассеяние света

М. В. Клейн¹⁾

В полупроводниках может существовать большое разнообразие электронных возбуждений, и многие из них можно изучать методом комбинационного рассеяния света, что и является темой данной главы. Из рассмотрения исключен класс электронных переходов с глубоких уровней, связанных с переходными металлами или атомами редкоземельных элементов в полупроводниках и окислах. Рассматриваются почти все возбуждения, обусловленные мелкими уровнями в полупроводниках, которые наблюдались экспериментально или предполагались теоретически, за исключением имеющих важное значение возбуждений, наблюдаемых в магнитном поле. Таким образом, возбуждения, связанные с переворотом спина в магнитном поле, не будут обсуждаться, если не считать нескольких замечаний в конце разд. 4.6.

После такого введения мы начнем в разд. 4.1 с обсуждения рассеяния света свободными носителями в простых полупроводниках, обусловленного взаимодействием полей оптического излучения с флуктуациями плотности носителей. Дальнействующие кулоновские взаимодействия рассматриваются в приближении случайных фаз, а это приводит к обсуждению рассеяния плазмонами и (в полярных кристаллах) связанными плазмон-ЛО-фононными модами.

Разд. 4.2 посвящен рассеянию (слабо) связанными электронами и дырками. Приближение эффективной массы дает хорошую основу для обсуждения некоторых экспериментально наблюдаемых разрешенных процессов комбинационного рассеяния. В этом разделе излагается новая теория переходов с акцепторного уровня.

В разд. 4.3 обсуждается комбинационное рассеяние света различными связанными электрон-фононными возбуждениями. Некоторые из этих возбуждений локализованы в пространстве, другие нелокализованы. Но все они обладают особенностями, общими для проблемы связанных мод, а именно они вызывают смещения частоты, изменение формы линий и интерференцион-

¹⁾ *Klein Miles V.*, University of Illinois at Urbana-Champaign, Physics Department, Urbana, USA.

ные эффекты. Теоретическое обсуждение этих вопросов содержит новый материал.

В разд. 4.4 мы возвращаемся к обсуждению рассеяния света одночастичными возбуждениями, которое было начато в разд. 4.1. Особое внимание уделяется природе флуктуаций, таких, как флуктуации спиновой плотности или флуктуации плотности энергии. Взаимодействием света с такими флуктуациями определяются интенсивности процессов рассеяния и вид спектров.

Рассеяние света многокомпонентной плазмой рассматривается в разд. 4.5. Здесь особое внимание уделено многодолинным полупроводникам n -типа и возможности рассеяния света междолинными флуктуациями плотности. Будет рассмотрено также рассеяние акустическими плазмонами. В отличие от других этот раздел несет в основном теоретический характер.

Завершает главу разд. 4.6, в котором приводятся некоторые замечания о возможных направлениях последующих работ и о комбинационном рассеянии света с переворотом спина.

4.1. Рассеяние света свободными носителями в полупроводниках

Рассмотрим сначала такие аспекты явления рассеяния света, которые являются прямым обобщением свойств рассеяния света свободным электронным газом. Здесь особенно уместно сослаться на недавно изданную книгу Платцмана и Вольфа [4.1].

4.1.1. Теория рассеяния света свободным электронным газом [4.1, 4.2]

Гамильтониан взаимодействия электрона с зарядом $-e$ в точке \mathbf{r} с полем излучения, имеющим векторный потенциал $\mathbf{A}(\mathbf{r}, t)$, равен

$$\mathcal{H}_{\text{эл.-изл}} = \frac{e^2 |A|^2}{2mc^2} + \frac{1}{2} \frac{e(\mathbf{p} \cdot \mathbf{A})}{mc} + \frac{1}{2} \frac{e(\mathbf{A} \cdot \mathbf{p})}{mc}. \quad (4.1)$$

Пусть $A_1 \mathbf{e}_1 \exp[i(\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - \omega_1 t)] + \text{эрмитово сопряженные члены (э. с.)}$ и $A_2 \mathbf{e}_2 \exp[i(\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - \omega_2 t)] + \text{э. с.}$ — векторные потенциалы падающих и рассеянных фотонов соответственно. Член $|A|^2$ в (4.1) описывает силу Лоренца, действующую на электрон, которая определяется векторным произведением скорости, приобретаемой электроном в поле \mathbf{E} , и поля \mathbf{B} . Его диагональные члены дают основной вклад при описании процесса рассеяния света. Тогда гамильтониан рассеивающей системы равен

$$\mathcal{H}' = r_0 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) A_1 A_2^\dagger \exp[i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)] + \text{э. с.}, \quad (4.2)$$

где $\mathbf{q} = \mathbf{k}_1 - \mathbf{k}_2$ и $\omega = \omega_1 - \omega_2$, причем $r_0 = e^2/(mc^2) = 2,82 \cdot 10^{-13}$ см — классический радиус электрона. В (4.2) предполагалось, что сила, действующая на электрон, направлена вдоль \mathbf{q} . Если $|i\rangle$ и $|f\rangle$ обозначают начальные и конечные состояния для электрона, описываемые плоскими волновыми функциями, то, используя теорию возмущений, зависящих от времени («золотое правило»), с возмущением (4.2), можно получить поперечное сечение рассеяния по мощности

$$\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 \sum_f |\langle f | \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) | i \rangle|^2 \times \\ \times \delta(\omega - \omega_f + \omega_i). \quad (4.3)$$

Поперечное сечение рассеяния фотона равно отношению (ω_1/ω_2) , умноженному на (4.3).

Для газа невзаимодействующих электронов функция $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ заменяется оператором, который является по существу фурье-компонентой плотности электронов

$$\rho_q \equiv \sum_i \exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i) = \sum_K C_{K+q}^\dagger C_K, \quad (4.4)$$

где C_{K+q}^\dagger и C_K — операторы рождения и уничтожения.

Тогда выражение (4.2) приобретает вид

$$\mathcal{H}' = r_0 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) A_1 A_2^\dagger \exp(-i\omega t) \rho_q + \text{э. с.} \quad (4.5)$$

После использования «золотого правила» выражение (4.5) дает следующий результат для «эффективности рассеяния» или поперечного сечения рассеяния для n электронов в телесный угол $d\Omega$ в частотном интервале $d\omega$:

$$\frac{d^2R}{d\omega d\Omega} = n \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 S(q, \omega), \quad (4.6a)$$

где

$$S(q, \omega) = Av_i \left[\sum_f |\langle f | \rho_q | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) \right] \quad (4.6b)$$

— «динамический структурный фактор» и где $Av_i[]$ представляет статистическое усреднение по состоянию $|i\rangle$. Состояния $|i\rangle$ и $|f\rangle$ теперь являются точными состояниями многочастичной системы [4.3]; $S(q, \omega)$ — величина, характеризующая равновесное свойство электронной системы в отсутствие возмущения \mathcal{H}' . В таком случае среднее значение флуктуации плотности электронов $\langle \rho_q \rangle$ равно нулю. Полное среднеквадратичное значение флуктуации плотности электронов дается выражением

$$S(q) \equiv Av_i \langle i | \rho_q^\dagger \rho_q | i \rangle, \quad (4.7a)$$

которое можно записать как

$$\begin{aligned}
 S(q) &= Av_t \sum_f \langle i | \rho_q^* | f \rangle \langle f | \rho_q | i \rangle = \\
 &= \int Av_t \sum_f |\langle f | \rho_q | i \rangle|^2 \delta(\omega_{fi} - \omega) d\omega = \\
 &= \int S(q, \omega) d\omega.
 \end{aligned} \tag{4.76}$$

Выражения (4.6а), (4.6б), (4.7а) и (4.7б) показывают, что спектр рассеяния света пропорционален динамическому структурному фактору $S(q, \omega)$, который в свою очередь можно интерпретировать как мощность флуктуаций плотности при угловой частоте ω .

Из выражения (4.6) невозможно вычислить $d^2R/d\omega d\Omega$, поскольку неизвестны точные состояния многоэлектронной системы $|i\rangle$ и $|f\rangle$. Однако можно использовать весьма полезное приближение ПСФ (приближение случайных фаз), если сначала воспользоваться «флуктуационно-диссипационной теоремой» [4.4]. Согласно этой теореме, $S(q, \omega)$ — мощность флуктуаций плотности — равна $(-\pi^{-1})$, умноженному на мнимую часть функции плотность — плотность [обозначим ее через $\bar{F}(q, \omega)$] и умноженному на зависящий от температуры коэффициент $(1+n_\omega)$, который будет определен ниже. Функция $\bar{F}(q, \omega)$ описывает отклик системы на внешний, зависящий от времени потенциал $\Phi_{\text{внешн}} \equiv \exp(-i\omega t)$. Предполагается, что гамильтониан возмущения имеет форму (4.5), а именно $\mathcal{H}' = -e\Phi_{\text{внешн}}\rho_q + \text{э. с.}$ Это возмущение создает отличную от нуля индуцированную плотность заряда $\rho_{\text{инд}} = \langle \rho_q \rangle$, которая в низшем порядке теории возмущений, зависящих от времени, будет пропорциональна $\Phi_{\text{внешн}}$. Коэффициент определяет функцию $\bar{F}(q, \omega)$

$$\rho_{\text{инд}} = -e\Phi_{\text{внешн}}\bar{F}(q, \omega).$$

Многоэлектронные эффекты, обусловленные кулоновским взаимодействием, следует включить в \bar{F} . Если пренебречь такими взаимодействиями, можно использовать ПСФ, но ρ_q и $\Phi_{\text{инд}}$ вводятся самосогласованным образом. Электрический потенциал $\Phi_{\text{инд}}$, связанный с индуцированной плотностью заряда $-e\rho_{\text{инд}}$, можно найти из $\rho_{\text{инд}}$, решая уравнение Пуассона. Эти взаимодействия добавляют член вида $\mathcal{H}'_{\text{инд}} = -e\Phi_{\text{инд}}\rho_q + \text{э. с.}$ к гамильтониану возмущения. Линейный отклик на $\mathcal{H}'_{\text{инд}} + \mathcal{H}'$ можно определить с помощью теории возмущений, рассматривая рассеивающую систему как газ невзаимодействующих электронов [4.1, 4.4, 4.5]:

$$\rho_{\text{инд}} = -e(\phi_{\text{внешн}} + \phi_{\text{инд}})F(q, \omega). \tag{4.8а}$$

Здесь $F(q, \omega)$ есть функция отклика для газа свободных электронов, определяемая выражением

$$\hbar F(q, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\omega + i0^+ + \omega(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k} + \mathbf{q})}, \quad (4.86)$$

где $n(\mathbf{k})$ — зависящие от температуры числа заполнения (на единицу объема).

Диэлектрическая функция для газа свободных электронов имеет вид

$$\varepsilon(q, \omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 F(q, \omega)}{q^2}. \quad (4.9)$$

Тогда эффективность рассеяния света дается следующим выражением [4.5]:

$$\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 r_0^2 \frac{1 + n_\omega}{\hbar\pi} (-\text{Im}\{F\}) \frac{1}{|\varepsilon|^2}, \quad (4.10a)$$

$$= \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 r_0 (1 + n_\omega) \left(\frac{\hbar q^2}{4\pi e^2}\right) \text{Im}\left\{-\frac{1}{\varepsilon}\right\}, \quad (4.10b)$$

где $n_\omega = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$.

Если пренебречь поправкой ПСФ, то ε в выражении (4.10a) заменится единицей, и тогда мы имеем $d^2 R/d\omega d\Omega \sim \pi^{-1} \text{Im}\{F\}$, спектр возбуждения свободной частицы. Если рассматривать кулоновское взаимодействие в рамках ПСФ, то это выражение экранируется множителем $|\varepsilon|^{-2}$. Характер экранирования зависит от величин q и ω . При малых q и низких частотах, когда $\omega \leq qv_e$ [v_e есть либо фермиевская скорость v_f , либо тепловая скорость электронов $v_T = (2k_B T/m)^{1/2}$], ε определяется выражением

$$\varepsilon \approx 1 + \frac{q_s^2}{q^2}. \quad (4.11)$$

Экранированный волновой вектор q_s дается соотношением Ферми—Томаса

$$q_{FT} = \left(\frac{6\pi n e^2}{E_f}\right)^{1/2} = \sqrt{3} \frac{\omega_p}{v_f} \quad (4.12a)$$

или Дебая — Хюккеля

$$q_D = \left(\frac{4\pi n e^2}{k_B T}\right)^{1/2} = \sqrt{2} \frac{\omega_p}{v_T} = \sqrt{3} \frac{\omega_p}{v_{\text{ср. кв}}} \quad (4.12b)$$

для случая квантового вырождения и в классическом пределе соответственно.

В случае вырождения, малых q и $T = 0$ спектр возбуждения свободных частиц ($-\text{Im}\{F\}$) пропорционален ω от $\omega = 0$ до

$\omega = qv_f$ и затем спадает до нуля при $\omega = qv_f + \hbar q^2/2m$ [4.4]. При конечном значении температуры будет иметь место дополнительное скругление вблизи $\omega = qv_f$ вследствие затухания, обусловленного конечным временем жизни электрона. Этот эффект обсуждался в работе Мермина [4.6]. При отличных от нуля температурах функция $(-\text{Im}\{F\})$ не равна нулю при отрицательных ω . Это дает отличное от нуля антистоксово рассеяние света.

В классическом пределе высоких температур имеется максвелловский спектр возбуждений

$$-\text{Im}\{F\} \sim \exp\left[-\frac{\omega^2}{(qv_f)^2}\right].$$

Как в вырожденном, так и в классическом случаях в пределе $q \ll q_s$ экранирование множителем $|\epsilon|^{-2}$ значительно, вследствие чего $\epsilon \approx q_s^2/q^2$, и, согласно выражению (4.10а), имеем

$$\frac{d^2R}{d\omega d\Omega} \sim (\text{Im}\{F\}) \left(\frac{q}{q_s}\right)^4. \quad (4.13)$$

Известно, что $S(q, \omega)$ удовлетворяет условиям нескольких точных правил сумм [4.3, 4.4], одно из которых приводит при низких температурах к следующему точному результату для поперечного сечения рассеяния на один электрон:

$$\int_0^{\infty} \omega \frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} d\omega = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 r_0^2 \hbar q^2 \frac{1}{2m}. \quad (4.14)$$

Выражение (4.13) после интегрирования дает для малых q величину значительно меньшую, чем это следует из (4.14). Это несоответствие снимается, если использовать выражение (4.10б), которое равно (4.10а), когда $\text{Im}\{F\} \neq 0$, но которое дает основной вклад в эффективность рассеяния в тех областях, где ϵ (или, строго говоря, его реальная часть) равна нулю. Такое поведение имеет место на плазменных частотах ω_{pq} , дисперсионная зависимость которых определяется следующим выражением [4.3]:

$$\omega_{pq} = \omega_p \left(1 + \frac{3}{10} \frac{q^2 v_f^2}{\omega_p^2}\right), \quad (4.15a)$$

где

$$\omega_p = (4\pi n e^2/m)^{1/2} \quad (4.15b)$$

есть плазменная частота при $q = 0$. Для ω вблизи ω_p можно показать, что [4.3]

$$\epsilon(q \rightarrow 0, \omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma}. \quad (4.16)$$

Здесь добавлено феноменологическое время жизни электронов Γ^{-1} . Если выполнено условие $\omega_p \gg \Gamma$, то выражение (4.106) дает лоренцеву линию на плазменной частоте с интегральным поперечным сечением на один электрон, которое для низшего порядка по q имеет вид $(\omega_2/\omega_1)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 r_0^2 \hbar^2 q^2 / 2m\omega_p$ в соответствии с выражением (4.14).

При достаточно больших q частота ω_{pq} , определяемая выражением (4.15а), будет находиться в области спектра одночастичных возбуждений. Плазмоны перестают существовать как элементарные возбуждения. Такой эффект называется «затуханием Ландау».

4.1.2. Рассеяние света блоховскими электронами

Движущиеся в пределах зоны проводимости (валентной зоны) электроны (или дырки) в совершенных кристаллах будут вызывать внутризонное рассеяние света, описываемое членами вида $|A|^2$ в выражениях (4.1) и (4.2). Члены $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ в выражении (4.1) при использовании теории возмущений второго порядка дают виртуальные внутризонные и виртуальные междузонные переходы. Первые из них пренебрежимо малы при малых скоростях электронов [4.7]. Виртуальный междузонный переход должен вызывать реальное внутризонное и междузонное рассеяние блоховского электрона (дырки), сопровождаемое поглощением одного фотона и излучением другого фотона. Мы рассматриваем рассеяние, обусловленное реальным внутризонным переходом. Амплитуда рассеяния пропорциональна сумме двух членов, имеющих знаменатели вида $\omega_g - \omega_1$ и $\omega_g + \omega_2$, где $\hbar\omega_g$ есть соответствующий энергетический зазор для междузонных переходов. Для простого случая такое рассеяние обсуждается в работе Вольфа [4.7] и в более обобщенном виде — в работе Яха [4.8] и Блума [4.9]. Для малых q и при ω_1 значительно меньших, чем ω_g , эти знаменатели можно заменить на ω_g^{-1} , и если затем добавить вклад от члена вида $|A|^2$ через $k \cdot p$ -представление эффективной массы, то можно получить гамильтониан рассеяния

$$\mathcal{H}'_0 = r_0 \mu A_1 A_2^\dagger \exp(-i\omega t) \rho_q + \text{э. с.} \quad (4.17)$$

для носителей в простой зоне, для которой $\mu \equiv \mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{e}_2$, где $\boldsymbol{\mu}$ — тензор обратной эффективной массы, умноженный на m . В случае когда энергия падающих фотонов $\hbar\omega_1$ близка к ширине запрещенной зоны, выражение (4.17) надо умножить на множитель резонансного усиления R_{12}^2 , который для носителей с ма-

лой массой равен

$$R_{12} \approx \frac{E_g^2}{E_g^2 - \hbar^2 \omega_1^2}. \quad (4.18)$$

С этими изменениями ПСФ приводит к тому, что (4.10а) и (4.10б) по-прежнему дают эффективность рассеяния [4.9]

$$\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 R_{12}^2 \mu^2 r_0^2 (1 + n_\omega) \frac{\hbar q^2}{4\pi e^2} \operatorname{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon} \right\}, \quad (4.19)$$

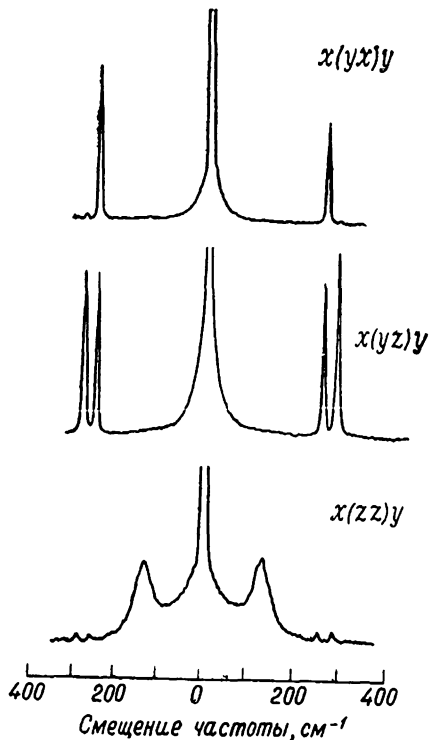
где ϵ определяется соответствующей модификацией выражения (4.9), учитывающей экранирование свободных носителей при виртуальных внутризонных переходах в кристалле. Уравнение (4.19) не закончено, поскольку оно не содержит членов, описывающих фоновые эффекты.

Правила отбора по поляризации отражены в определении μ . Отметим, что правило отбора $(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) \neq 0$, подразумеваемое в (4.10), в выражении (4.17) заменяется на $\mu \neq 0$, которое для простых изоэнергетических поверхностей дает «параллельные» правила отбора по отношению к главным осям эллипсоидов.

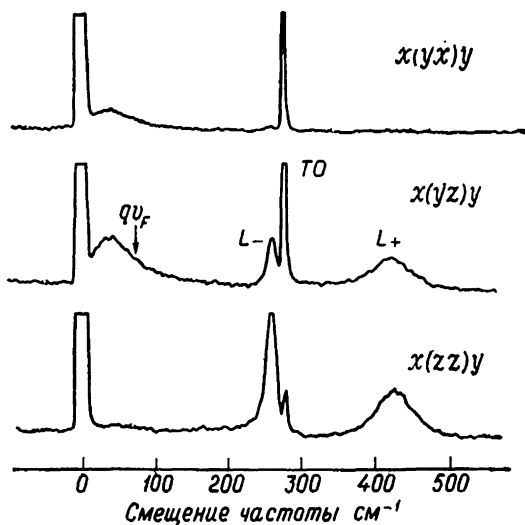
4.1.3. Экспериментальные результаты для GaAs

Мурадян выполнил ряд экспериментов по рассеянию света свободными носителями в GaAs [4.10—4.13], используя излучение с длиной волны 1,06 мкм лазера на ИАГ: Nd⁴⁺. При комнатной температуре для концентрации электронов $n < 10^{16}$ см⁻³ плазмоны не существуют. Как и предполагалось, одночастичное рассеяние дает симметричный гауссов спектр с центром при нулевом смещении частоты. Такое рассеяние будет более подробно обсуждаться в разд. 4.4.

Для $n > 10^{16}$ см⁻³ плазменная линия появляется из спектра одночастичного рассеяния. Фиг. 4.1 служит хорошим примером. Обозначения обычные: $\hat{\mathbf{k}}_1$, $\hat{\mathbf{k}}_2$, \mathbf{e}_1 , \mathbf{e}_2 — направления распространения падающего и рассеянного света и соответственно направление их поляризаций. Плазмон обнаруживается в (zz)-спектре на частоте 130 см⁻¹. Видны также спектр одночастичного рассеяния и резкие линии поперечного оптического фонона (TO) при $\omega_T = 272$ см⁻¹ и продольного оптического фонона (LO) при $\omega_L = 296$ см⁻¹. Плазменная линия смещается с увеличением концентрации пропорционально $n^{1/2}$, пока не приблизится к линии TO-фонона. Затем для кристаллов без центра инверсии, каковым является GaAs, плазмоны взаимодействуют с LO-фононами, образуя связанные моды L_+ и L_- на частотах ω_+ и ω_- [4.14—4.16]. Эти моды можно видеть на двух нижних спектрах фиг. 4.2. Здесь представлен спектр рассеяния света в сильно



Фиг. 4.1. Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света для n -GaAs при комнатной температуре, $n = 1,75 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [4.13].



Фиг. 4.2. Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света для n -GaAs при 2 К, $n = 1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [4.12].

легированном кристалле при 2 К. TO -фононы не образуют связанного состояния, а (LO) -фонон и плазмон перестают существовать.

Фиг. 4.2 позволяет увидеть другое новое явление. Спектр одночастичного рассеяния обнаруживает спад вблизи qv_f , но этот спектр появляется в конфигурации рассеяния с (yz) -поляризацией, что оказалось неожиданным, поскольку эффективная масса изотропна. Причина такого поведения спектра одночастичного рассеяния будет рассмотрена ниже при обсуждении рассеяния света флуктуациями спиновой плотности. Пики L_{\pm} появляются в (zz) -конфигурации, как это и предполагалось для рассеяния света, обусловленного флуктуацией плотности заряда в кубическом кристалле, но они появляются также и в (yz) -конфигурации, при которой LO -фононы разрешены обычными правилами отбора [4.17].

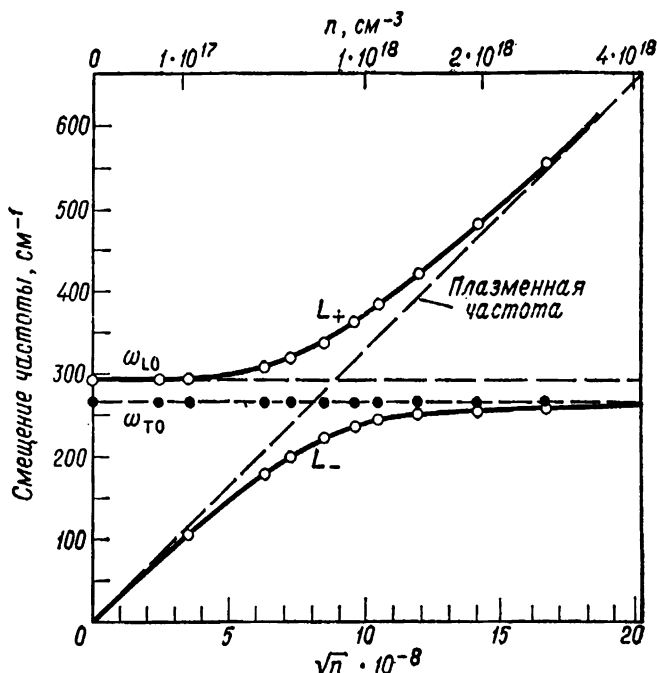
4.1.4. Рассеяние света связанными LO -фонон-плазмонными модами

LO -фононы и плазмоны взаимодействуют, поскольку каждый из них создает продольное электрическое поле (или скалярный потенциал), которое взаимодействует с плотностью заряда другого [4.14]. Частоты результирующих связанных мод определяются корнями уравнения $\text{Re}\{\epsilon\} = 0$, где для малых q зависящая от частоты диэлектрическая функция равна

$$\epsilon = \epsilon_s \left(\frac{\omega_L^2 - \omega^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega 0^+} \right) - \frac{\epsilon_s \omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\Gamma}. \quad (4.20)$$

Здесь ϵ_s — вклад связанных электронов; первый член — вклад связанных электронов и фононов, второй член обусловлен плазмонами. Уравнение $\text{Re}\{\epsilon\} = 0$ является квадратичным относительно ω^2 . Два его решения удовлетворяют неравенствам $\omega_+ > \omega_L$, ω_p и $\omega_- < \omega_T$, ω_p . Сравнение экспериментальных данных и теоретической зависимости для ω_{\pm} (на фиг. 4.3 L_{\pm}) для n -GaAs представлено на фиг. 4.3.

Три механизма ответственны за рассеяние света связанными модами. Обозначим их ρ -, u - и E -механизмами. Для ρ -механизма основным является, как это указано в (4.17), умноженная на $r_0 A_1 A_2^{\dagger}$ флуктуация электронной плотности заряда ρ_q . Рассеяние, обусловленное флуктуацией плотности ионов, незначительно, так как оно включает томсоновский радиус $(mr_0/M) \ll r_0$. Для u -механизма рассеяние осуществляется посредством модуляции поляризуемости связанных электронов χ смещением атома из положения равновесия u . Этот механизм, часто называемый механизмом «деформационного потенциала», подробно обсуж-



Фиг. 4.3. Сдвиг частоты при комбинационном рассеянии света, обусловленном связанными фонон-плазмонными модами L_{\pm} , для GaAs при комнатной температуре [4.11].

Сплошными линиями представлены вычисленные корни уравнения $\text{Re}\{\epsilon(q \rightarrow 0, \omega)\} = 0$.

дается в гл. 2 и 3. Соответствующий гамильтониан рассеяния можно получить, рассматривая модуляцию энергии поляризации связанных электронов в присутствии электрического поля оптического излучения \mathbf{E}_0

$$-\frac{1}{2} \int \mathbf{E}_0(\mathbf{R}) \cdot \chi(\mathbf{R}) \cdot \mathbf{E}_0(\mathbf{R}) d^3R.$$

Интересующие нас диагональные члены гамильтониана рассеяния имеют вид

$$\mathcal{H}'_u = \left(\frac{i\omega_1 A_1}{c}\right) \left(\frac{i\omega_2 A_2}{c}\right)^\dagger \exp(-i\omega t) \left(\frac{\partial \chi}{\partial u}\right) U_q + \text{э. с.}, \quad (4.21a)$$

где

$$U_q = \int u(\mathbf{R}) \exp(iq \cdot \mathbf{R}) d^3R \quad (4.21b)$$

и

$$\frac{\partial \chi}{\partial u} = \sum_{abc} \left(\frac{\partial \chi_{ab}}{\partial u_c}\right) e_{1a} e_{2b} \frac{q_c}{|q|}. \quad (4.21b)$$

Для E-механизма модуляция энергии поляризации осуществляется суммарным продольным полем E . Этот механизм часто называется «электрооптическим механизмом». Гамильтониан рассеяния для этого механизма имеет вид

$$\mathcal{H}'_E = - \left(\frac{i\omega_1 A_1}{c} \right) \left(\frac{i\omega_2 A_2}{c} \right)^\dagger \exp(-i\omega t) \left(\frac{\partial \chi}{\partial E} \right) E_q + \text{э. с.}, \quad (4.22)$$

где E_q и $\partial \chi / \partial E$ являются аналогами U_q и $\partial \chi / \partial u^1$). LO-фононная часть связанных мод содержит и вклад от отклонения u , и вклад от поля E ; следовательно, в данном случае рассеяние света описывается выражениями (4.21) и (4.22). Вклад плазмонной части связанных мод в рассеяние света описывается выражениями (4.17) и (4.22). Эти механизмы для плазмона сдвинуты по фазе на 90° , поскольку из уравнения Пуассона следует, что вклад от оператора плотности заряда ρ_q сдвинут по фазе на 90° относительно плазмонного вклада E_q . Эти два механизма не интерферируют, и, следовательно, интенсивности рассеяния просто складываются.

Эффективность рассеяния света связанными модами, обусловленная флуктуациями плотности электронов, равна [4.18]

$$\left(\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} \right)_\rho = R_{21}^2 (n_\omega + 1) \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 \frac{(\mu r_0 \omega_p q)^2}{4\pi^2 e^2} \hbar \epsilon_s \omega \Gamma (\omega_L^2 - \omega^2)^2 \frac{1}{\Delta}, \quad (4.23)$$

где

$$\Delta = [\omega^2 (\omega_L^2 - \omega^2) - \omega_p^2 (\omega_T - \omega^2)] + \omega^2 \Gamma^2 (\omega_L^2 - \omega^2)^2 \quad (4.24)$$

Первый член в квадратных скобках в (4.24) обращается в нуль при $\omega = \omega_\pm$. Отметим наличие члена вида $(\omega^2 - \omega_L^2)^2$ в числителе (4.23). Этот член приводит к тому, что интенсивность рассеяния равна нулю на частоте ω_L для всех значений затухания Γ .

Эффективность рассеяния света связанными модами, обусловленная механизмом деформационного потенциала и электрооптическим механизмом, равна [4.11, 4.18, 4.19]

$$\left(\frac{\partial^2 R}{\partial \omega d\Omega} \right)_{u, E} = (n_\omega + 1) \left(\frac{4\pi}{\epsilon_s} \right)^2 \left(\frac{\partial \chi}{\partial E} \right)^2 \left(\frac{1}{4\pi^2} \right) \left(\frac{\omega_2}{c} \right)^4 \hbar \omega_p^2 \epsilon_s \omega \Gamma (\omega_0^2 - \omega^2)^2 \frac{1}{\Delta}, \quad (4.25)$$

¹) Мы обозначили компоненты E латинскими буквами, чтобы отличить их от собственных значений энергии.

где

$$\omega_3^2 = \omega_T^2 (1 + C), \quad (4.26)$$

а

$$C = \frac{e^* \left(\frac{\partial \chi}{\partial u} \right)}{M \omega_T^2 \left(\frac{\partial \chi}{\partial E} \right)}; \quad (4.27)$$

здесь e^* — эффективный заряд, связанный с оптическими фононами, и M — приведенная масса, определяющая частоту оптических фононов.

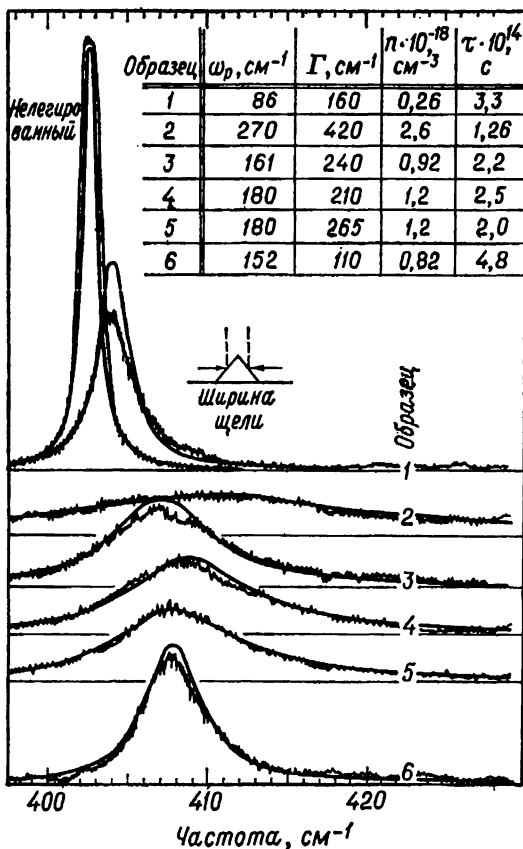
По-видимому, [4.18] является единственной работой, где выведено выражение (4.23). Блум и Мурадян [4.20] точно вывели это выражение, но при этом они сослались на Мурадяна и Мак-Уортера [4.11]. Эти авторы дали формулу, которая приводит к правильному значению для ω вблизи ω_+ или ω_- . Большое затухание плазмона Γ приводит к значительному рассеянию вдали от ω_+ и ω_- ; в таком случае их результат дает неправильную форму спектра.

Параметр C называется коэффициентом Фауста — Генри [4.21]. Он обозначается через C_1 в [4.11] и через $1/\gamma$ в работах [4.18] и [4.19]. Этот коэффициент определяет отношение эффективностей рассеяния LO - и TO -фононами в нелегированном кристалле

$$\frac{\left(\frac{dR}{d\omega} \right)_{LO}}{\left(\frac{dR}{d\omega} \right)_{TO}} = \frac{(\omega_1 + \omega_L)^4 \omega_T}{(\omega_1 + \omega_T)^4 \omega_L} \left(1 + \frac{\omega_T^2 - \omega_L^2}{C_1 \omega_T^2} \right)^2. \quad (4.28)$$

Коэффициент C является также важным параметром в теории рассеяния света поляритонами [4.23].

Уравнение (4.25) показывает, что интенсивность рассеяния равна нулю при $\omega = \omega_0$ для (u, E) -механизма, тогда как, согласно (4.23), она равна нулю при $\omega = \omega_L$ для ρ -механизма. В обоих случаях спектры состоят не просто из двух пиков при $\omega = \omega_+$ и $\omega = \omega_-$. Это подробно иллюстрируется экспериментальными данными для кристаллов CdS [4.24], GaP [4.19] и SiC [4.18] n -типа. Во всех этих трех случаях доминирует (u, E) -механизм. Детальное обсуждение теоретической функции отклика и спектров, обусловленных (u, E) -механизмом, дано в работе Хона и Фауста [4.19]. Они показали, что для больших Γ плазмон-фононная ветвь L_- может быть настолько искаженной и размазанной, что практически ее невозможно наблюдать. На фиг. 4.4 приведены их данные для L_+ -области. Отметим, что плазмоны являются сверхзатухающими ($\Gamma \geq \omega_p$). Для GaP параметр C равен $-0,53$, что дает значение частоты $\omega_0 = 250 \text{ см}^{-1}$. Рассеяние в этом частотном диапазоне было настолько слабым, что невозможно было заметить ноль в интенсивности рассеяния при $\omega = \omega_0$.



Фиг. 4.4. Спектры комбинационного рассеяния для чистого и легированного n -GaP [4.19].

Сплошные линии получены теоретически с использованием параметров, приведенных в таблице.

Непосредственное сравнение теоретических спектров, обусловленных (u, E)- и ρ -механизмами, выполнено для SiC в работе Клейна и др. [4.18]. Здесь Γ приблизительно равнялось $3\omega_p$. Наблюдался нуль интенсивности рассеяния при $\omega = \omega_0$. Определено экспериментальное значение $C = +0,39$. Из этих данных и из ранее определенного значения $\partial\chi_{xx}/\partial E_z$ получено значение $\partial\chi_{xx}/\partial u_z$.

В кристаллах CdS n -типа Скотт и др. [4.22] наблюдали нуль интенсивности рассеяния при $\omega = \omega_0$ и нашли $C = +0,50$.

В кристаллах GaAs затухание Γ относительно мало. Мурадян и Мак-Уортер сумели измерить поперечное сечение для рас-

сеяния света L_+ и L_- модами, обусловленного как ρ -, так и (u, E) -механизмами. Эти механизмы можно было выделить поляризационными правилами отбора (фиг. 4.2). В спектре $x(yz)y$ (в обозначении авторов \parallel, \perp) проявляется (u, E) -механизм. В спектре $x(zz)y$ проявляется ρ -механизм. Из спектра, приведенного на фиг. 4.2, видно, что в GaAs оба механизма вызывают сравнимое рассеяние света с длиной волны 1,06 мкм. Мурадян и Мак-Уортер получили хорошее согласие между наблюдаемыми и расчетными значениями интенсивностей, вычисленными из выражений, эквивалентных (4.23) и (4.25), для разных концентраций электронов.

В дополнение к кристаллам, которые обсуждались выше, рассеяние связанными плазмон-фононными модами также наблюдалось в кристаллах CdTe и InP [4.12] при использовании лазера с длиной волны 1,06 мкм. Рассеяние плазмонами в InSb наблюдалось с использованием излучения лазера с длиной волны 10,6 мкм [4.25]. Исследование связанных плазмон-фононных мод в зависимости от концентрации электронов выполнено в InSb с использованием излучения лазера с длиной волны 5,39 мкм [4.20].

В этом разделе мы указали общие направления экспериментальных работ по исследованию связанных плазмон-фононных мод. Рассеяние в кристалле GaAs, наблюдаемое с излучением с длиной волны 1,06 мкм, показало, что (u, E) - и ρ -механизмы сравнимы по интенсивности. Для материалов с меньшей шириной запрещенной зоны, исследуемых с более длинноволновыми лазерами, определяющим является ρ -механизм. Для полупроводников с большей шириной запрещенной зоны, исследуемых с помощью лазеров, излучающих в видимой области спектра, определяющим является (u, E) -механизм. Эта тенденция может быть объяснена, если рассмотреть, как различные величины в (4.23) и (4.25) или правила сумм, выведенные из этих уравнений [4.28], соотносятся с шириной запрещенной зоны. Сделав это сравнение, надо использовать те длины волн излучения лазеров, энергия которых примерно пропорциональна соответствующей ширине запрещенной зоны.

4.2. Комбинационное рассеяние связанными электронами и дырками

Электроны на донорных атомах или дырки на акцепторных атомах весьма эффективно рассеивают свет при переходах между связанными состояниями. Они имеют сходство с хорошо известными инфракрасными возбуждениями [4.26, 4.27]. Мы покажем, что в отличие от рассеяния света флуктуациями плотно-

сти электронов поперечное сечение в данном случае не зависит от q и равно по порядку $(r_0 m/m^*)^2$, умноженному, где это необходимо, на коэффициент резонансного усиления. Для электрона или дырки этот коэффициент больше, чем для плазмонов.

Полные расчеты интенсивности рассеяния начинаются с составления гамильтониана (4.1) [4.28, 4.29]. Как показано ниже, определяющий член можно легко получить, используя приближение эффективной массы.

Измерения интенсивностей и положений линий рассеянного света донорами и акцепторами, а также правила отбора в принципе могут дать подробные сведения о примесных волновых функциях и о зонной структуре самого кристалла. Сначала мы рассмотрим имеющиеся экспериментальные данные, а затем обсудим теорию рассеяния в приближении эффективной массы.

4.2.1. Экспериментальные результаты для акцепторов

Первые эксперименты такого типа были выполнены Генри и др. [4.30] в кристаллах GaP, содержащих акцепторные центры Zn и Mg. Они наблюдали пять линий или полос: A , $A'B$, C и D , четыре из которых схематически представлены на фиг. 4.5. Происхождение этих линий можно объяснить следующим образом. Основное состояние акцептора отстоит от потолка валентной зоны и образовано четырехкратно вырожденным состоянием $p_{1/2}$ или валентной зоной Γ_8 . В приближении эффективной массы акцепторное состояние описывается произведением блоховских функций этих зон и валентной зоны и (преимущественно) $1S$ -стандартной огибающей функцией атома водорода. При деформации этот уровень расщепляется на два крамеровских дублета. A -линия наблюдалась при практически нулевом смещении энергии, и она приписывается переходу между этими дублетами, расщепленными остаточными деформациями в кристалле. A' -линия приписывается переходу A , сопровождаемому излучением акустического фона. Как показано на фиг. 4.5, при деформации A -линия смещается вверх по энергии. B -линия появляется при 33,3 мэВ для акцепторного центра Zn и при 34,7 мэВ для акцепторного центра Mg. Найдено, что при низких температурах ее смещение равно половине смещения A -линии под влиянием деформации, и она расщепляется на две компоненты при высоких температурах [4.31]. Следовательно, конечные состояния для этой линии должны состоять из крамеровского дублета Γ_6 или Γ_7 . C -линия приписывается неразрешенным переходам в более высокосвязанные состояния, преимущественно образованные валентной зоной Γ_8 . D -линия приписывается переходам в валентную зону.

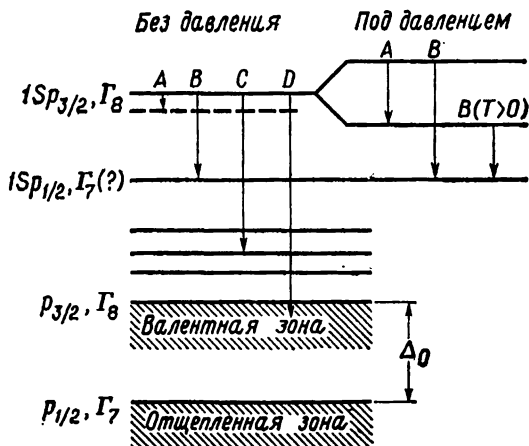
Более подробное изучение акцепторных состояний в GaP выполнено Менчоном и Дином [4.31]. Они показали, что энергия B -переходов несколько уменьшается с увеличением энергии связи дырки с акцептором. Спектры, полученные ими для трех типов акцепторов, показаны на фиг. 4.6. Они также изучали расщепление B -линии в образцах, легированных цинком.

Райт и Мурадян [4.28] исследовали рассеяние света, обусловленное акцепторным центром бора в Si. Обнаружена резкая линия B -типа при 23,4 мэВ. Эта линия деполяризована, как и линия оптического фонона. В последующей работе они показали, что эта линия, как и B -линия в GaP, при деформации расщепляется [4.32].

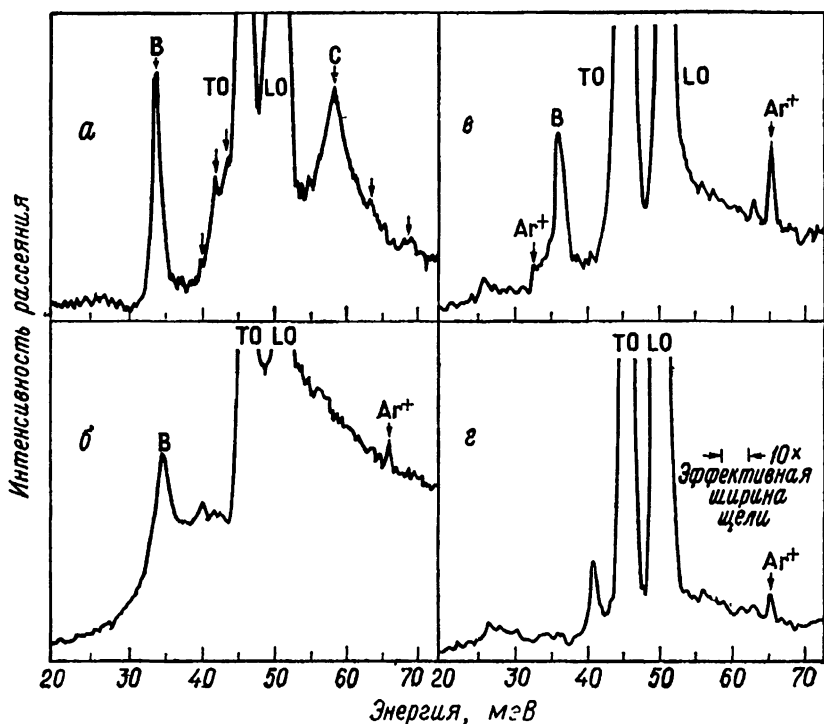
Расщепление B -линии, обусловленное акцепторным центром бора в Si, при деформации и в магнитном поле подробно изучали Черлоу и др. [4.33]. Они определили деформационные потенциалы, обусловленные расщеплением основного состояния акцептора $1S\Gamma_8$ и параметра гамильтониана спина для этого же состояния. Возбужденное состояние в обоих случаях оставалось нерасщепленным. Параметры спинового гамильтониана, полученные ими, не совпадают с параметрами спинового гамильтониана, полученными из измерений магнитного резонанса.

Райт и Мурадян наблюдали синглетные линии, обусловленные акцепторными центрами Cd, Zn, Mn и Mg в GaAs [4.32, 4.34]. В первых двух случаях эти линии наблюдались при 25 мэВ. Исследование влияния деформации не проводилось.

Дехлер и др. изучали поведение акцепторных центров Ga в Ge с использованием излучения АВС—ИАГ-лазера с длиной



Фиг. 4.5. Схема энергетических уровней для акцепторных переходов [4.30].



Фиг. 4.6. Спектры комбинационного рассеяния света, обусловленные акцепторными центрами (*а*—*в*) и донорными центрами (*г*) в GaP при $T = 20$ К. *а*—GaP, легированный Zn, $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$; *б*—GaP, легированный Mg; *в*—GaP, легированный C; *г*—GaP, легированный Te, $2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ [4.31].

волны 2,1 мкм [4.35]. Они не обнаружили *B*-линию, но наблюдали полосу неразрешенных линий *C*-типа в диапазоне 6,5—10,5 мэВ в кристаллах, содержащих $2,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ акцепторов. При более низком уровне легирования появлялось несколько разрешенных линий [4.36].

Линии, соответствующие переходам между акцепторными уровнями в гетерополярных решетках GaP и GaAs, шире, чем в гомополярной решетке Si. Такое поведение приписывается более сильному взаимодействию с фононами, а следовательно, и более короткому времени жизни в случае гетерополярных кристаллов.

В табл. 4.1 для различных кристаллов приведены некоторые сведения об экспериментально наблюдаемых переходах между основными и нижайшими состояниями акцепторов.

Таблица 4.1

Экспериментально наблюдаемые переходы между основным и
нижайшими состояниями акцепторов при комбинационном
рассеянии света

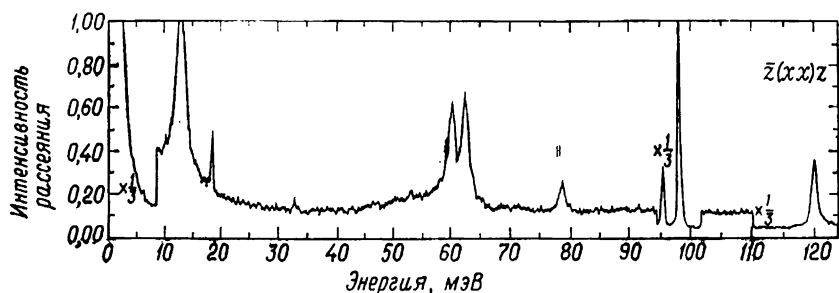
Кристалл	Δ , мэВ	Литера- тура	Акцеп- тор	Энергия перехода, мэВ	Литера- тура	Энергия связи, мэВ	Тип
Si	44	[4.37]	B	23,4 22,7	[4.28] [4.33]	44,32 [4.38]	B
GaP	100	[4.39]	C	36,5	[4.31]	48 [4.40]	B
			Mg	34,7	[4.31]	53,5 [4.40]	B
			Zn	33,3	[4.31]	64 [4.40]	B
Ge	300	[4.39]	Ga	6,5—10,5	[4.35]	11 [4.41]	C
GaAs	330	[4.39]	Cd	25,4	[4.32]	21 [4.41]	C
			Zn	21	[4.32]	24 [4.41]	C

4.2.2. Экспериментальные результаты для доноров

Райт и Мурадян [4.28] впервые в экспериментах по рассеянию света наблюдали донорный переход при 13,1 мэВ в Si, легированном P. Линия, соответствующая этому переходу, была поляризованной и, как показал теоретико-групповой анализ, имела преимущественно E -симметрию. Ее положение находилось в согласии с энергией перехода между уровнями $1S(A_1) \rightarrow 1S(E)$, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием. Райт и Мурадян разработали теорию рассеяния и показали, что такие переходы между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, должны быть наиболее сильными донорными переходами. Позже Райт и Мурадян сообщили о наблюдении таких же переходов для донорных центров As и Sb в Si и Te в AlSb [4.34].

Менчон и Дин наблюдали переходы $1S(A_1) \rightarrow 1S(E)$, обусловленные донорными центрами Se, S и Te в GaP [4.31]. Эта линия симметрично расщепляется при деформации, откуда следует, что она действительно связана с этим переходом.

Колуэлл и Клейн наблюдали линии E_2 -симметрии при 13,0, 60,3 и 62,6 мэВ в $6H$ -политипе SiC, легированного донорными центрами N [4.29] (фиг. 4.7). Они приписали эти линии переходам $1S(A_1) \rightarrow 1S(E_2)$ между донорными уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием. В этой решетке донорные центры занимают три неэквивалентных положения атомов углерода. В политипе $15R$ наблюдались четыре и, возможно, пять линий, что согласуется с существованием пяти не-



Фиг. 4.7. Спектр комбинационного рассеяния света в 6H-политипе SiC, с донорными центрами N ; $T = 6,4$ К [4.29].

При такой конфигурации рассеяния $\bar{z}(xx)z$ активны возбуждения A_1 - и E_2 -симметрии. Линии, обусловленные переходами между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, наблюдаются при 13,0, 60,3 и 62,6 мэВ. Линия при 78,8 мэВ, по-видимому, является локальной фононной модой. A_1 (LO)-фонон наблюдается при $119,5 \text{ см}^{-1}$. E_2 -фононы наблюдаются при 18,0, 32,5, 95,0 и 97,7 мэВ.

эквивалентных положений атома углерода в этой решетке. Для политипа 6H тот факт, что наблюдаются точно три линии E_2 -симметрии, указывает на то, что минимум зоны проводимости находится вдоль линии ML на краю зоны Бриллюэна [4.29, 4.42]. Линии донорных центров наблюдались также в 6H SiC Дином и Гартманом [4.43].

Дехлер и др. [4.35] наблюдали при $34,6 \text{ см}^{-1}$ (4,3 мэВ) переход между уровнями $1S(A_1) \rightarrow 1S(T_2)$, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием для донорных центров As в Ge. Экспериментальное измерение дало значение поперечного сечения рассеяния в три раза большее, чем предсказывалось теоретически.

Как уже указывалось, наиболее сильные донорные или акцепторные переходы, которые имеют место между уровнями, расщепленными из основного состояния, должны быть типа $1S \rightarrow 1S$. Причиной наблюдения перехода с конечной энергией является то, что вырождение зон снимается (и они расщепляются) долинно-орбитальным взаимодействием для случая доноров и спин-орбитальным взаимодействием для случая акцепторов. Для доноров в GaP [4.31] и SiC [4.29] данные по рассеянию света были первыми непосредственными измерениями расщеплений $1S(A) \rightarrow 1S(E)$. Другие переходы хотя и разрешены условиями симметрии, являются значительно более слабыми, что затрудняет их наблюдение.

Исключение составляют случаи вблизи резонансов, когда поперечное сечение рассеяния значительно увеличивается. Так, в кристаллах CdS нет переходов между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, поскольку зона проводимости имеет минимум при $k = 0$, но в этих кристаллах, легированных Cl, которые образуют донорные уровни, Генри и

Нассау [4.44] наблюдали рассеяние света, обусловленное переходами $1S \rightarrow 2S$ и $1S \rightarrow 2P_z$ между уровнями доноров [4.44]. Эксперимент был выполнен с использованием излучения аргонного лазера с длиной волны 4880 Å при условиях, близких к резонансным.

4.2.3. Теория комбинационного рассеяния света, обусловленного переходами между донорными уровнями, в приближении эффективной массы

Волновые функции электрона, связанного с донором (или дырки с акцептором), получаются из блоховских функций $\phi_j(r)$ зоны проводимости вблизи наинизшего минимума зоны проводимости (наивысшего максимума валентной зоны). Предполагается, что они вырождены. Волновые функции донорных и акцепторных состояний можно записать в виде [4.45]

$$\psi^n(r) = \sum_j F_j^n(r) \phi_j(r), \quad (4.29)$$

где F_j^n — «огигающие функции», медленно изменяющиеся на расстояниях порядка постоянной решетки. Волновое уравнение эффективной массы имеет вид

$$\sum_{j'} \left\{ \Lambda_{jj'} + \sum_{\alpha\beta} D_{jj'}^{\alpha\beta} p_\alpha p_\beta + [U(r) - E] \delta_{jj'} \right\} F_j^n(r) = 0. \quad (4.30)$$

Здесь матрица $\Lambda_{jj'}$ представляет спин-орбитальное взаимодействие. Это важно для состояний валентной зоны p -типа. Коэффициенты D являются обобщенными параметрами обратных эффективных масс. Они получаются в результате междузонных переходов в состояния l , отличные от состояний j :

$$D_{jj'}^{\alpha\beta} = \frac{1}{m^2} \sum_l \frac{\langle j | p_\alpha | l \rangle \langle l | p_\beta | j' \rangle}{E_j - E_l} + \frac{\delta_{jj'} \delta_{\alpha\beta}}{2m}; \quad (4.31)$$

$U(r) = e^2/\epsilon_s(r)$ — кулоновский потенциал для донора или акцептора, E — собственное значение энергий относительно экстремума зоны. В приближении эффективной массы гамильтониан для рассеяния излучения можно получить из выражения (4.30), заменив \mathbf{p} на $\mathbf{p} + e\mathbf{A}/c$ и сохранив члены с A^2 . Такая трактовка обоснована при условии, что длина волны фотонов значительно больше постоянной решетки и что энергии фотонов значительно меньше ширины запрещенной зоны. Матричный элемент для перехода из состояния n в состояние n' равен

$$\langle n' | \mathcal{H}' | n \rangle = \frac{2e^2}{c^2} A_1 A_2^\dagger \left[\sum_{j'j''} D_{j'j''}^{\alpha\beta} \frac{1}{2} (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) \int F_j^{n'*} F_{j''}^n d^3r \right]. \quad (4.32)$$

Вклад такого перехода в поперечное сечение рассеяния есть

$$\frac{d\sigma(n, n')}{d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^n r_0^2 R_{12}^2 m^2 |[\]|^2, \quad (4.33)$$

где незаполненная квадратная скобка обозначает множитель в квадратной сколке в выражении (4.32). Мы ввели множитель R_{12}^2 , определяемый выражением (4.18), чтобы можно было приближенно учесть влияние условий, близких к резонансным [4.28, 4.29].

Для донорных центров в кристалле, имеющем многодолинную зону проводимости, матрица D диагональна по индексу долины j и равна $\mu_{\alpha\beta}^{(j)}(2m^{-1})$, где $\mu_{\alpha\beta}^{(j)} = (m/m^*)_{\alpha\beta}$ для долины j . В приближении эффективной массы функцию F_j^n можно записать как $F_j^n = \alpha_j^n H_j^{h(n)}$, где $H_j^h(r)$ образуют замкнутый ортонормированный ряд водородоподобных волновых функций, в которых в принципе учтена анизотропия массы долины j ; α_j^n — численные коэффициенты, которые определяются из соображений симметрии точечной группы донорного состояния [4.45]. Тогда поперечное сечение рассеяния можно записать в следующем виде [4.29]:

$$\frac{d\sigma(n, n')}{d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 R_{12}^2 \times \\ \times \left[\sum_{\alpha\beta j} e_{1\alpha} e_{2\beta} \mu_{\alpha\beta}^{(j)} \alpha_j^{n'*} \alpha_j^n \int H_j^{h(n)*} H_j^{h(n)} d^3r \right]^2. \quad (4.34)$$

Интеграл перекрытия дает следующее правило отбора: $h(n) = h(n')$, т. е. квантовые числа водородоподобных состояний должны быть одинаковыми. Таким образом, если n относится к основному состоянию, то, согласно методу эффективной массы, разрешены только переходы между уровнями 1S-мультиплета. Расчеты, учитывающие виртуальные междозонные переходы, которые описываются в гамильтониане членами вида $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$, показывают, что другие переходы, разрешенные по симметрии, значительно слабее рассматриваемых здесь переходов [4.29].

Члены в квадратных скобках в выражении (4.34) легко вычисляются. Так, в Si и GaP долины находятся вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, и для них в соответствии с этими направлениями тензор μ будет иметь параллельные и перпендикулярные компоненты. Для рассеяния при E-конфигурации $-e_1 \parallel [1\bar{1}0]$ и $e_2 \parallel [110]$ мы нашли, что квадратная скобка в выражении (4.34) равна $(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})/\sqrt{6}$. В германии имеются четыре долины вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Переход между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, имеет симметрию T_2 . Для $e_1 \parallel x$ и $e_2 \parallel y$ квадратная скобка равна $(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})/3$ [4.33a].

В $6H\text{SiC}$ имеются три долины. Они находятся вдоль линий ML в центре прямоугольных граней зоны Бриллюэна для гексагональной решетки. Для рассеяния при E_2 -конфигурации $[(xx), (yy), (xy)]$ квадратная скобка равна $(\mu_{xx} - \mu_{yy})/\sqrt{8}$. Здесь ось z направлена вдоль гексагональной оси, ось x перпендикулярна уже упомянутой грани зоны, ось y параллельна этой грани. Таким образом,

$$\frac{d\sigma(1SA, 1SE)}{d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 R_{12}^2 \frac{(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})^2}{6} \quad \text{для Si,} \quad (4.35a)$$

$$\frac{d\sigma(1SA, 1ST_2)}{d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 R_{12}^2 \frac{(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp})^2}{9} \quad \text{для Ge,} \quad (4.35б)$$

$$\frac{d\sigma(1SA, 1SE_2)}{d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 R_{12}^2 \frac{(\mu_{xx} - \mu_{yy})^2}{8} \quad \text{для } 6H\text{SiC.} \quad (4.35в)$$

Кроме того, должно наблюдаться упругое (релеевское) рассеяние света с поперечным сечением

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 r_0^2 R_{12}^2 \bar{\mu}^2, \quad (4.35г)$$

где $\bar{\mu} = \mathbf{e}_1 \cdot [A v_j \mu^{(j)}] \cdot \mathbf{e}_2$. Дехлер и др. [4.35] вычислили $d\sigma/d\Omega$ согласно уравнению (4.35б) для Ge и получили величину, равную $1,4 \cdot 10^{-24}$ см²/ср для случая рассеяния света, обусловленного переходами между уровнями, расщепленными долино-орбитальным взаимодействием. Использовалось излучение лазера с длиной волны 2,1 мкм.

4.2.4. Теория комбинационного рассеяния света, обусловленного переходами между акцепторными уровнями, в приближении эффективной массы

За исключением замечания Райта и Мурадяна [4.32], вопросы теории рассеяния света, обусловленного переходами между акцепторными уровнями, по-видимому, в литературе не рассматривались. Здесь мы опишем в общих чертах такую теорию.

Начнем с матричного элемента $\langle m | \mathcal{H}' | n \rangle$, определенного выражением (4.32). Выражения для коэффициентов D сравнительно просты, если волновые функции j -состояния преобразуются, подобно произведению функций p -типа на спиновые волновые функции со спином $1/2$. Матрица спин-орбитального взаимодействия диагонализирована в Jm_J -представлении. Тогда матрица

$$D_{j'j} = \sum_{\alpha\beta} D_{j'j}^{\alpha\beta} \frac{1}{2} (e_{1\alpha} e_{2\beta} + e_{1\beta} e_{2\alpha}) \quad (4.36)$$

в этом представлении имеет ту же форму, что и матрица в работе Дрессельхауза и др. ([4.46], уравнение (62)), если заме-

нить в последней матрицу $k_\alpha k_\beta$ на $S_{\alpha\beta} \equiv 1/2(e_{1\alpha}e_{2\beta} + e_{1\beta}e_{2\alpha})$. Таким образом, детальная структура коэффициентов D_{ij} зависит от направления векторов поляризации фотонов e_1 и e_2 , но в общем как внутри, так и между блоками будут иметься отличные от нуля компоненты, представляющие мультиплеты с $J = 3/2$ и $J = 1/2$.

Последнее утверждение справедливо только для части матрицы $S_{\alpha\beta}$, след которой равен нулю. Рассеяние света с конечным значением смещения частоты, связанное с полносимметричным состоянием A_1 (или Γ_1), не будет иметь места. Это можно было бы показать, если заменить $S_{\alpha\beta}$ на $\delta_{\alpha\beta}$. Тогда D_{ij} примет форму $D_0\delta_{ij}$, и если это ввести в уравнение (4.32) и использовать соотношение (4.39), данное ниже, то можно найти, что $\langle n' | \mathcal{H}' | n \rangle$ пропорционально $\delta_{nn'}$.

Симметрия точечной группы есть T_d , двойная тетраэдрическая группа [4.47]. Рассмотрим переход между акцепторными уровнями $1Sp_{3/2}(\Gamma_8)$ и $1Sp_{3/2}(\Gamma_7)$ (фиг. 4.5). Симметрия наблюдаемой линии в результате перехода между этими уровнями будет либо $\Gamma_3(E)$, например, при $e_1 \parallel [1\bar{1}0]$ и $e_2 \parallel [110]$, либо $\Gamma_4(T_2)$, например, при $e_1 \parallel x$ и $e_2 \parallel y$. Огибающие функции $F_j^m(r)$ в выражении (4.32) имеют компоненты, связанные с состояниями $1S$, $3D$ и т. д., принадлежащими представлениям Γ_8^+ или Γ_7^+ в обозначении Шехтера. Для оценки поперечного сечения рассеяния предположим, что все функции F_j^m одинаковы. Такое предположение будет грубой оценкой для численного значения, но отношения $\sigma_B(E)/\sigma_B(T_2)$ и $\sigma_A(E)/\sigma_A(T_2)$, которые можно получить из уравнений (4.37a), (4.38a) и (4.38б) в приближении эффективной массы, будут точными. Определяя таким образом D_{ij} , как это описывалось выше, можно вычислить поперечные сечения E - и T_2 -компонент для переходов B и A , указанных на фиг. 4.5. Для перехода B , предполагая, что это переход $1Sp_{3/2}(\Gamma_8^+) \rightarrow 1Sp_{3/2}(\Gamma_7^+)$, имеем

$$\frac{d\sigma(E)}{d\Omega_B} = \frac{1}{3} r_0^2 R_{12}^2 \left[\frac{2m(L-M)}{\hbar^2} \right]^2, \quad (4.37a)$$

$$\frac{d\sigma(T_2)}{d\Omega_B} = \frac{1}{3} r_0^2 R_{12}^2 \left[\frac{2mN}{\hbar^2} \right]^2. \quad (4.37б)$$

Безразмерные величины $2m|L-M|/\hbar^2$ и $2m|N|/\hbar^2$ определялись Дрессельхаузом и др. [4.46] и равны соответственно 2,25 и 9,36 для Si [4.48] и 25,9 и 33,7 для Ge [4.49]. A -линия получается в результате расщепления при деформации состояния с $m_j = \pm 3/2$ и обусловлена переходом между состояниями с $m_j = \pm 1/2$ мультиплета с $J = 3/2$. Поперечные сечения для

этого перехода равны

$$\frac{d\sigma(E)}{d\Omega_A} = \frac{1}{6} r_0^2 R_{12}^2 \left[\frac{2m(L-M)}{\hbar^2} \right]^2, \quad (4.38a)$$

$$\frac{d\sigma(T_2)}{d\Omega_A} = \frac{1}{6} r_0^2 R_{12}^2 \left[\frac{2mN}{\hbar^2} \right]^2. \quad (4.38б)$$

Полоса C , наблюдаемая в GaP [4.30, 4.31], была приписана неразрешаемым переходам из основного состояния в выше лежащие связанные состояния [4.30]. Если бы для каждого из этих состояний имелась одна огибающая функция, то она должна была бы быть ортогональной огибающей функции основного состояния. Согласно выражению (4.29), для каждого состояния n имеется серия $F_j^n(r)$ огибающих функций; условие ортогональности можно представить в виде

$$\sum_j \int F_j^{n'*} F_j^n d^3r = \delta_{nn'}. \quad (4.39)$$

Таким образом, в общем случае выражение в квадратной скобке в уравнении (4.32) с учетом (4.36)

$$[\dots] \equiv \sum_{ij'} D_{ij'} \int F_j^{n'*} F_j^n d^3r \quad (4.40)$$

не будет равно нулю для $n \neq n'$. Действительное значение этой величины зависит от конкретной формы огибающих функций [4.47, 4.50—4.52]. Дать сколь-либо общую теорию интенсивности рассеянного света, связанного с C -переходом, невозможно без подробных расчетов для каждого конкретного кристалла.

4.2.5. Обсуждение

Общие черты рассеяния света, обусловленного переходами между донорными уровнями, расщепленными долино-орбитальным взаимодействием, по-видимому, хорошо понятны. Некоторые трудности представляют акцепторные переходы. Приведенная здесь интерпретация перехода B предполагает наличие некоторых дополнительных данных. Если B -линия обусловлена переходом « $1S \rightarrow 1S$ », то по энергии она должна отстоять на величину, равную энергии спин-орбитального расщепления валентной зоны Δ_0 , плюс поправка, связанная с различием эффективных масс в энергии связи двух состояний, и плюс поправка, связанная с различием в энергии возмущения центральной ячейки. Мендельсон и Шульц [4.51] в приближении эффективной массы рассчитали энергии для различных акцепторных уровней в Si. Они предсказали для энергии связи основного со-

стояния величину, равную 37,1 мэВ, и для энергии B -перехода величину, равную 30,2 мэВ. Следовательно, на основании данных табл. 4.1 мы заключаем, что поправка на энергию возмущения центральной ячейки для основного состояния должна быть равна $44,3 - 37,1 = 7,2$ мэВ; различие в поправке на энергию возмущения центральной ячейки должно составлять $30,2 - 22,7 = 7,5$ мэВ; тогда поправка на возмущение центральной ячейки для состояния $S_{1/2}(\Gamma^+_{7'})$ должна быть равна $7,5 + 7,2 = 14,7$ мэВ. Данные для GaP могут также означать, что энергия возмущения центральной ячейки для верхнего уровня больше, чем энергия возмущения центральной ячейки для основного состояния, и что с возрастанием энергии связи акцептора она увеличивается для верхнего уровня значительно быстрее, чем для основного состояния.

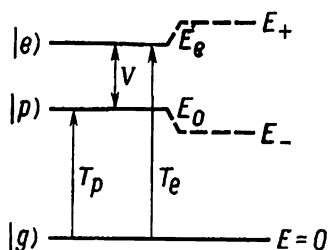
Для B -линии был выдвинут другой вариант объяснения, который не требует такого большого различия в поправке на энергию возмущения центральной ячейки. Менчон и Дин [4.31] предположили, что спин-орбитальное расщепление может быть уменьшено динамическим эффектом Яна-Теллера. Морган [4.53] предположил, что B -линия есть обусловленное эффектом Яна-Теллера крыло A -линии. Экспериментальные данные недостаточны для того, чтобы сделать выбор между этими объяснениями. Требуется проведение дополнительных теоретических и экспериментальных работ по акцепторным переходам.

4.3. Комбинационное рассеяние света связанными электрон-фононными возбуждениями

В разд. 4.1 мы обсудили рассеяние света связанными LO -фонон-плазмонными возбуждениями. Другие типы связанных возбуждений будут рассмотрены в данном разделе.

4.3.1. Теоретическое введение

Представленные ниже экспериментальные данные будут объяснены с использованием различных модификаций простой системы, представленной на фиг. 4.8 и состоящей из двух связанных возбужденных уровней. Невозмущенная система имеет основное состояние $|g\rangle$, возбужденное электронное состояние $|e\rangle$ с энергией возбуждения E_e и однофононное возбужденное состояние $|p\rangle$ с энергией $E_0 = \hbar\omega_0$. Обычно более высокие колебательные состояния фононов не будут учитываться. Переходы в состояния $|e\rangle$ и $|p\rangle$ активны в комбинационном рассеянии света. Матричные элементы для процесса комбинационного рассеяния света, связывающие эти состояния с основным состоянием, равны T_e и T_p . Предполагается, что электрон-фононное



Фиг. 1.8. Система с двумя возбужденными состояниями, взаимодействующими с помощью матричного элемента V .

взаимодействие входит в матричный элемент V для перехода между состояниями $|e\rangle$ и $|p\rangle$ и это вызывает взаимное отталкивание уровней E_e и E_0 в положения E_{\pm} , которые определяются как корни секулярного уравнения

$$(E_0 - E)(E_e - E) - V^2 = 0 \quad (4.41)$$

(для простоты предполагается, что V не содержит комплексных величин).

Для расчета интенсивностей, вместо того чтобы рассматривать соответствующие собственные состояния $|\pm\rangle$, значительно удобнее использовать оператор функции Грина [4.54]

$$G(z) = \frac{1}{\mathcal{H} - z} = \frac{1}{\begin{pmatrix} E_0 - z & V \\ V & E_e - z \end{pmatrix}}. \quad (4.42)$$

Интенсивность линий в спектре комбинационного рассеяния пропорциональна

$$\begin{aligned} I(E) &= \pi \sum_{a=\pm} |(g|T|a)|^2 \delta(E_a - E) = \\ &= \text{Im} \left\{ \sum_{i,j=e,p} T_i (i|G(z)|j) T_j \right\}, \\ z &= E + i0^+. \end{aligned} \quad (4.43)$$

(Для простоты мы предположим, что матричные элементы T_e и T_p также не содержат комплексных величин.) Обратное преобразование матрицы в выражении (4.42) легко выполняется, и из (4.43) получаем

$$I(E) = \text{Im} \left\{ \frac{T_e^2(E_0 - z) - 2VT_eT_p + T_p^2(E_e - z)}{(E_0 - z)(E_e - z) - V^2} \right\}. \quad (4.44)$$

Полюсы в знаменателе выражения (4.44) при $E = E_{\pm}$ приводят к дельта-функции. Интенсивность можно записать раз-

личными способами, один из которых дает

$$I(E) = \frac{\pi}{E_+ - E_-} [\delta(E - E_+) + \delta(E - E_-)] |E_0 - E| \left(T_e + \frac{T_p V}{E - E_0} \right)^2. \quad (4.45)$$

Последний множитель в выражении (4.45) показывает, что между двумя амплитудами для перехода $g \rightarrow e$ в спектре комбинационного рассеяния света имеет место интерференция, а именно между прямым переходом первого порядка с амплитудой T_e и непрямым переходом второго порядка $q \rightarrow p \rightarrow e$ с амплитудой $T_p(E - E_0)^{-1}V$.

Теперь обсудим пример, который впервые рассмотрел Фано [4.55] и затем многие другие авторы в различных вариантах (перечень ссылок приводится в работе Нитцана [4.54]), — взаимодействие четкого (фононного) уровня p с (электронным) континуумом $a(n)$. Для простоты предположим, что взаимодействия каждого уровня континуума e с основным состоянием описываются одним и тем же матричным элементом T_e и с возбужденным фононным состоянием одним и тем же матричным элементом V . Тогда выражение (4.44) все еще будет справедливым, если произвести замену

$$(E_e - z) \rightarrow \frac{1}{g(z)},$$

где

$$g(z) = \frac{1}{\sum_e (E_e - z)} \quad (4.46)$$

есть невозмущенная функция Грина для электронного континуума. Величина

$$\rho(E) = \frac{1}{\pi} \text{Im} \{g(E + i0^+)\} \quad (4.47a)$$

есть число электронных возбуждений в единичном интервале энергий. Преобразование Гильберта для нее равно

$$R(E) = -\text{Re} \{g(E + i0^+)\} = P \sum_e (E - E_e)^{-1} = P \int \rho(E - E')^{-1} dE', \quad (4.47b)$$

где P обозначает «главное значение».

После того как сделаны эти замены в выражении (4.44), взяв мнимую часть, можно получить следующее выражение:

$$I(E) = \frac{\pi \rho(E) T_e^2 \left(E_0 - E - V \frac{T_p}{T_e} \right)^2}{[E_0 - E + V^2 R(E)]^2 + \pi^2 V^4 \rho(E)^2}. \quad (4.48)$$

Знаменатель в (4.48) показывает, что электрон-фононное взаимодействие с матричным элементом V определяет ширину фононного возбуждения $2\pi V^2\rho(E)$. Вследствие взаимодействия оно смещается и теперь имеет максимум при $E = E_0 + V^2R(E)$. Выражение (4.48) можно записать в том виде, в котором оно будет эквивалентно выражению, полученному Фано, а именно:

$$I(E) = \pi\rho(\varepsilon) T_e^2 \frac{(q + \varepsilon)^2}{1 + \varepsilon^2}, \quad (4.49a)$$

где

$$\varepsilon = \frac{E - E_0 - V^2R(E)}{\pi V^2\rho(E)} \quad (4.49б)$$

и

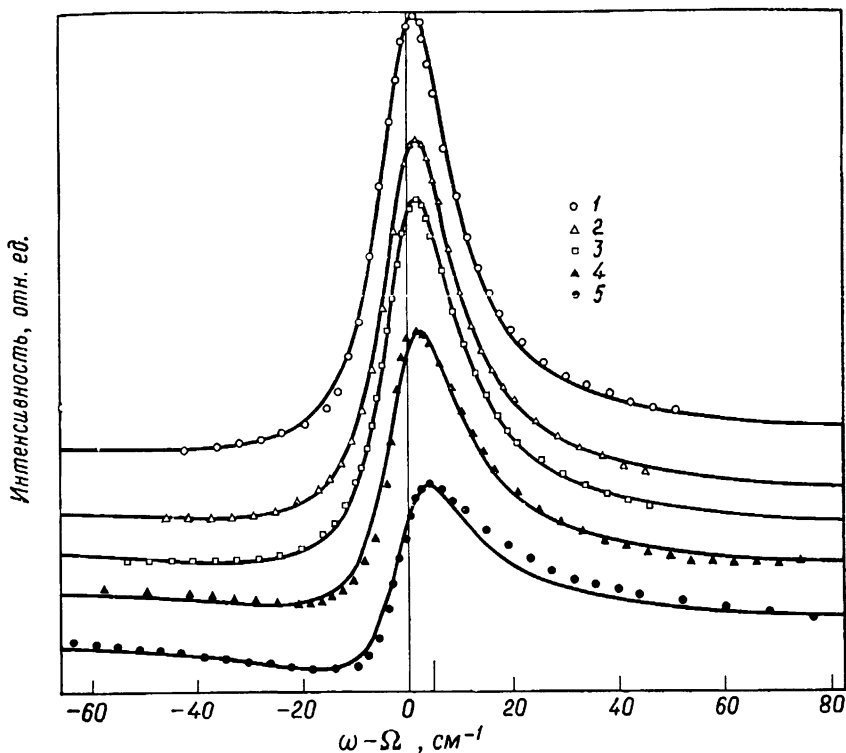
$$q = \frac{V(T_p/T_e) + V^2R(E)}{\pi V^2\rho(E)}. \quad (4.49в)$$

Выражения (4.48) и (4.49) отличаются от выражений, которые получены в работе Фано [4.55]. Мы включили плотность состояний $\rho(E)$, так как волновые функции нашего (квази-) континуума $|e\rangle$ нормированы к единице, в то время как в работе Фано они нормированы дельта-функцией [4.56]. Форма линии, получаемая из (4.49), особенно важна, когда континуум настолько широк, что зависимостью ρ и R от энергии можно пренебречь. Тогда q — константа и ε отражает изменение интенсивности рассеяния с изменением энергии.

Если $\rho(E) \neq 0$ при $E = E_a \equiv E_0 - V(T_p/T_e)$, или, что эквивалентно, $\varepsilon = -q$, то функция спектрального распределения $I(E)$ будет испытывать «антирезонанс» при $E = E_a$; в таком случае будет иметь место точная взаимная компенсация между амплитудами T_e и $T_p(E - E_0)^{-1} V$.

4.3.2. Интерференция рассеяния на фононах с рассеянием на междузонных переходах дырок в кремнии

В сильно легированных образцах кремния p -типа линии LO -фононов, активных в комбинационном рассеянии света, сильно уширяются и искажаются вследствие взаимодействия со свободными дырками [4.57]. Сердейра и др. [4.56, 4.58] подробно изучили этот эффект и обнаружили рассеяние, обусловленное континуумом и интерференцией Фано между линией LO -фонона и этим континуумом. В качестве примера на фиг. 4.9 приведены результаты их исследований. Точками представлены экспериментальные данные. Сплошные линии получены в результате расчета по формуле (4.49а) при условии, что $R(E)$ есть константа, $\Gamma \equiv \pi V^2\rho = 8,24 \text{ см}^{-1}$ и параметр $\omega - \Omega$ равен $E - E_0 - V^2R$.



Фиг. 4.9. Спектры комбинационного рассеяния для p -Si при комнатной температуре [4.56, 4.58].

Для удобства наблюдения кривые смещены в вертикальном направлении относительно друг друга. Точками представлены экспериментальные данные; сплошные кривые получены расчетом с помощью выражения (4.49а) при постоянных ρ и R , $\rho = 1,6 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Длины волны возбуждающего излучения: 1—4545 Å; 2—4880 Å; 3—5145 Å; 4—5682 Å; 5—6471 Å.

Наблюдаемое смещение частоты есть $\delta\Omega = \mp V^2 R = -4,9 \text{ см}^{-1}$ для всех кривых.

Кривые, представленные на фиг. 4.9, имеют различную форму вследствие того, что параметр q зависит от длины волны излучения лазера — он изменяется от значения, равного 7,0 при 4545 Å, до 2,0 при 6471 Å. Сердейра и др. нашли, что зависимость параметра q от энергии фотонов лазера (E_L) хорошо аппроксимируется посредством $q \sim (3,3 \text{ эВ} - E_L)^{-1}$, за исключением значения величины q при 6471 Å. Они предположили, что такая зависимость обусловлена резонансным поведением отношения $(T_p/T_e) \sim (3,3 - E_L)^{-1}$ для энергий фотонов вблизи критической точки E'_0 при 3,3 эВ.

Согласно выражению (4.49в), более точное рассмотрение этих линий наводит на мысль, что $q - R(\pi\rho)^{-1} = (T_p/T_e)(\pi V\rho)^{-1}$ должно изменяться как $(3,3 - E_L)^{-1}$. Поправка $-R(\pi\rho)^{-1}$ достигает численного значения $+0,59$. Автор перенес данные Сердейры и др. [4.58] на новые кривые с этой поправкой и нашел, как и следовало ожидать, действительно лучшее согласие.

Природа электронного континуума экспериментально подробно не исследовалась. Уместно отметить теоретические работы Милса и др. [4.59], а также Райта и Балканского [4.60]. Предполагается, что континуум возникает вследствие почти вертикальных переходов между заполненными состояниями зоны легких дырок и незаполненными состояниями зоны тяжелых дырок [4.56]. При условии что уровень Ферми расположен примерно на 100 мэВ ниже потолка валентной зоны, что соответствует концентрации дырок порядка 10^{20} см⁻³, и при известной большой анизотропии в расстоянии между зонами, можно объяснить существование очень широкого сплошного спектра от почти нулевого значения по энергии до значения энергии, примерно равного энергии Ферми [4.56].

Сердейра и др. [4.56] дали приблизительное значение величины параметра $\Gamma = \pi V^2\rho$, появляющегося в выражениях (4.48) и (4.49). Проведем оценку этой величины. Матричный элемент $V = \langle e | H_{\text{эл.-фон}} | \rho \rangle$ примерно равен $d_0(g|u|\rho)/a$, где $d_0 \sim 29$ эВ — деформационный потенциал валентной зоны, u — смещения атома из положения равновесия и a — постоянная решетки. При низких температурах мы имеем $|(g|u|\rho)|^2 = \hbar(2MN\omega_i)^{-1}$, где $\hbar\omega_i = E_0$, M — приведенная масса элементарной ячейки, N — число элементарных ячеек. Приблизительно плотность состояний есть $\rho \sim (N_h - N_l)/\mu$, где N_h и N_l — число дырок в верхней и нижней валентных зонах соответственно и μ — энергия Ферми. Таким образом,

$$\Gamma = \pi V^2\rho(E) \sim \pi \frac{d_0^2}{\mu} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_i a^2} \right) \left(\frac{N_h - N_l}{N} \right). \quad (4.50)$$

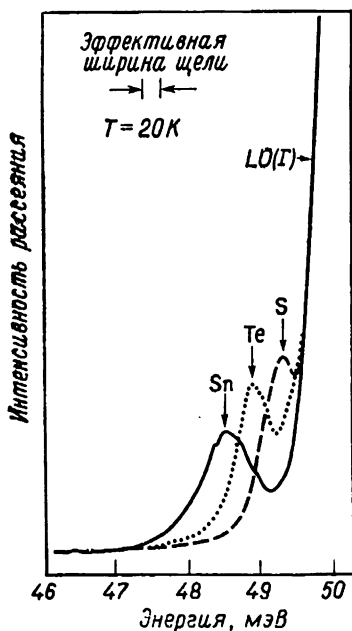
Предположим, что для образца, спектры которого представлены на фиг. 4.9, $(N_h - N_l)/N = 1,5 \cdot 10^{-3}$, и если принять $\mu = 0,1$ эВ, то получим значение $\Gamma \sim 3$ мэВ = 24 см⁻¹, которое в три раза больше экспериментального значения. Оценка Сердейры и др. [4.56] была больше экспериментального значения в пять раз.

Сердейра и др. [4.56] выполнили дополнительные измерения в образцах с различной концентрацией при 77 и 300 К, а также исследовали спектр при деформации образцов (которая расщепляет состояния у потолка валентной зоны).

Совсем недавно они наблюдали интерференцию Фано между электронным континуумом и локальными оптическими фоновыми модами примесных атомов бора в Si [4.61].

4.3.3. Взаимодействие оптических фононов с нейтральными донорами в GaP

Используя методы комбинационного рассеяния света и флуоресценции, Дин и др. [4.62] наблюдали локальные LO -фононные моды в кристаллах фосфида галлия, содержащих нейтральные доноры. Их данные по комбинационному рассеянию света представлены на фиг. 4.10. Локальные моды, обозначенные стрелками, расположены по энергии на 0,8—1,6 мэВ ниже от невозмущенного фонона ($LO(\Gamma)$) с $E_0 = 50,2$ мэВ. Локальные моды обусловлены связанными состояниями, которые образуются в случае, когда «свободные», т. е. описываемые плоскими волнами, фононные состояния связываются с пространственно-локализованными электронными возбуждениями, имеющими несколько большую энергию. Для данных, представленных на фиг. 4.10, предполагается, что комбинационное рассеяние света обусловлено переходами между донорными состояниями $1S(A_1)$ и $2P$ [4.62]. Согласно нашему обсуждению, проведенному в п. 4.1.3, предполагается, что чистый донорный переход $1S \rightarrow 2P$



Фиг. 4.10. Локальные фононные моды, обусловленные нейтральными донорными центрами Sn, Te и S в GaP [4.62].

Концентрация доноров порядка 10^{18} см $^{-3}$. Длина волны возбуждающего лазерного излучения 5145 Å.

дает сравнительно слабое комбинационное рассеяние. Параметр T_e для этого случая приблизительно равен нулю. Вопросы электрон-фоонных и экситон-фоонных связанных состояний рассмотрели в недавно опубликованном обзоре Левинсон и Рашба [4.63].

Теперь опишем в общих чертах теорию связанных локальных фоонных мод в кристаллах GaP n -типа. Мы слегка видоизменили оригинальное обсуждение, данное в работе Дина и др. [4.62], чтобы лучше приспособиться к обозначениям данного раздела.

Электрон-фоонная связь обусловлена фрёлиховским взаимодействием. Гамильтониан взаимодействия можно записать в виде

$$\mathcal{H}_{\text{эл.-фон}} = - \frac{4\pi e e^*}{\epsilon_\infty \sqrt{N} v_0^2} \sum_k \left[\int d^3r \psi_j^*(r) e^{ik \cdot r} \psi_i(r) \right] \frac{U_k}{ik}. \quad (4.51)$$

Здесь $e^* = \omega_0 [M v_0 \epsilon_\infty (\epsilon_s - \epsilon_\infty) / (4\pi \epsilon_s)]^{1/2}$ — эффективный заряд фоона, уже использовавшийся в выражении (4.27), v_0 — объем элементарной ячейки, ψ_i и ψ_j — огибающие электронные функции начального и конечного состояний доноров, U_k определялось выражением (4.21б). Возбужденные фоонные состояния, обозначенные в пп. 4.3.1 и 4.3.2 как $|p\rangle$, теперь являются серией (почти) вырожденных состояний $|k\rangle$. Матричный элемент (4.51) перехода между однофоонным возбужденным состоянием с волновым вектором k , обозначенным $|k\rangle$, и возбужденными состояниями донорного перехода $1S \rightarrow 2P_j$ ($j = x, y$ или z), обозначенным $|ej\rangle$, равен

$$\langle ej | \mathcal{H}_{\text{эл.-фон}} | k \rangle = \frac{4\pi e e^*}{\epsilon_\infty v_0} \sqrt{\frac{\hbar}{2MN\omega_l}} \frac{F_j(k)}{ik}, \quad (4.52)$$

где функция $F_j(k)$ есть интеграл в квадратных скобках в выражении (4.51). Она удовлетворяет условию

$$\frac{F_j(k)}{ik} = \frac{3\sqrt{8}k_j}{a_0^5 k (k^2 + k_0^2)^3}, \quad (4.53)$$

$$k_0 = \frac{3}{2} a_0.$$

Здесь a_0 — борковский радиус донора и k_j — j -я составляющая вектора k в декартовых координатах.

Запишем выражение (4.52) в виде

$$\langle ej | \mathcal{H}_{\text{эл.-фон}} | k \rangle = V \Psi_j(k), \quad (4.54a)$$

где функции $\psi_j(k)$ нормированы к единице и определяются выражением

$$\psi_j(k) = \frac{1}{\eta} \left(\frac{k_j}{k} \right) \frac{1}{(k^2 + k_0^2)^3}$$

и

$$\eta^2 = \frac{7}{2\pi 3^{10}} N v_0 a_0^9. \quad (4.546)$$

Если пренебречь дисперсией фонона, то выражения (4.54а) и (4.546) имеют простое объяснение; состояния $|k\rangle$ вырождены. В частности, их линейная комбинация, а именно $|pj\rangle \equiv \sum_k \psi_j(k) |k\rangle$, связывается с состоянием $|ej\rangle$ электронного перехода $1S \rightarrow 2P_j$:

$$\langle ej | \mathcal{H}_{\text{эл.-фон}} | pj \rangle = V. \quad (4.55)$$

Все другие линейные комбинации, ортогональные состоянию $|pj\rangle$, не будут связаны с состоянием $|ej\rangle$. Их энергия остается равной $E_0 = \hbar\omega_l$. Таким образом, мы возвращаемся к эффективной двухуровневой связанной системе, представленной на фиг. 4.8. Здесь $\psi_j(k)$ — волновая функция фонона в k -пространстве. Уравнение (4.41) справедливо и для возмущенных значений энергий, а именно

$$(E_0 - E)(E_e - E) = V^2, \quad (4.41)$$

где $E_0 = \hbar\omega_l$ и $E_e = E_{2p} - E_{1s}$. Параметр V^2 определяется выражением

$$V^2 = \frac{56}{6561} \frac{e^2}{a_0} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_s} \right) \hbar\omega_l. \quad (4.56)$$

Теперь E_0 меньше E_e , и, за исключением случая донорной примеси Sn в GaP, E_0 довольно сильно отличается от E_e , так что во втором порядке теории возмущений

$$E_B = E_0 - E_- = V^2 / (E_e - E_0) \quad (4.57)$$

является хорошим приближением для энергии связи, если в качестве решения уравнения (4.41) выбрать значения с меньшей энергией. Собственные функции в основном будут собственными функциями фононного состояния $|pj\rangle$. В действительности выражение (4.57) не совсем точное, поскольку оператор U_k в выражении (4.51) может быть как оператором рождения, так и оператором уничтожения фонона. Более точное выражение для E_B во втором порядке теории возмущений в выражении (4.57) содержит вклад виртуального перехода в двухфононное воз-

бужденное состояние с энергией $2E_0 + E_e$ [4.62]:

$$E_B = \frac{2E_e V^2}{E_e^2 - E_0^2}. \quad (4.58)$$

Дин и др. сравнили экспериментальные величины E_B для донорных примесей S, Te и Si с величинами E_B , вычисленными по формуле (4.58). Для случая донорной примеси Sn им пришлось использовать результат теории связанных мод в соответствии с выражением (4.41), с поправкой по теории возмущения для двухфононно возбуждаемого электронного состояния с энергией $2E_0 + E_e$. Расчетные данные для E_B не совпадают с экспериментальными. И это не удивительно, так как в действительности в выражении (4.58) необходимо провести суммирование по всем возбужденным электронным состояниям e .

Гамильтониан для комбинационного рассеяния света как для обычного LO-фонона, так и для связанного состояния $|pj\rangle$ можно получить из выражений (4.21) и (4.22) с незначительными изменениями. Рассмотрим конфигурацию рассеяния света с поляризацией (xy) . Тогда для LO-фононов в кристаллах со структурой цинковой обманки отличными от нуля производными поляризуемости являются лишь $\partial\chi_{xy}/\partial u_z$ и $\partial\chi_{xy}/\partial E_z$. Продольное электрическое поле и смещение LO-фонона связаны следующим образом:

$$E_q = -\frac{4\pi e^* U_q}{\epsilon_\infty v_0}. \quad (4.59)$$

Гамильтониан для процесса рассеяния равен

$$\mathcal{H}'_u + \mathcal{H}'_E = \left(\frac{i\omega_1 A_1}{c}\right) \left(\frac{i\omega_2 A_2}{c}\right)^\dagger \exp(-i\omega t) \chi' U_q \frac{q_z}{q}, \quad (4.60)$$

где

$$\chi' = \frac{\partial\chi_{xy}}{\partial u_z} - \frac{4\pi e^*}{\epsilon_\infty v_0} \frac{\partial\chi_{xy}}{\partial E_z}.$$

Матричный элемент U_q для перехода из основного состояния в невозмущенное состояние LO-фонона с волновым вектором q равен

$$(q|U_q|g) = v_0 \left(\frac{\hbar N}{2M\omega_l}\right)^{1/2}, \quad (4.61)$$

а для перехода в связанное фононное состояние $|pj\rangle = \sum_k \psi_j(k)|k\rangle$ равен

$$(pj|U_q|g) = (q|U_q|g) \psi_j(q)^*. \quad (4.62)$$

Таким образом, отношение интенсивностей линий комбинационного рассеяния света для всех доноров $N_d = n_d N v_0$ равно

$$\frac{I_{\text{связ}}}{I_{LO}} = \frac{N_d \sum_j |\langle p_j | U_q | g \rangle|^2}{|\langle q | U_q | g \rangle|^2} = N_d \sum_j |\psi_j(q)|^2 = 8192 \pi a_0^3 \frac{n_d}{63}. \quad (4.63)$$

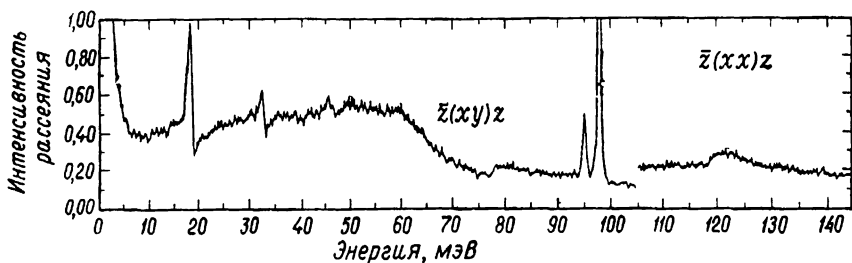
После выполнения суммирования $\psi_j(q)^2$ по j расчет выполнен в приближении $q = 0$. Это возможно, так как $q \ll a_0^{-1}$.

Выражение (4.63) в $32/7$ раз больше, чем результат Дина и др. [4.62]. Правильность отношения (4.63) подтверждена независимым расчетом [4.64].

Баркер [4.65] показал, что можно понять многие свойства локальных LO -фононных мод, если использовать феноменологическое приближение. Атом донора заменяется диэлектрической сферой, погруженной в полярную среду. Резонансная частота такого диэлектрика близка к резонансной частоте среды. На этих частотах происходит взаимодействие через электрическое поле фонона, которое поляризует диэлектрик. В результате образуется связанная фононная мода. По существу, теория Баркера согласуется с микроскопической теорией Дина и др. [4.62], если предположить, что плотность заряда перехода $-e\psi_f(r) \cdot \psi_i(r)$ в выражении (4.51) есть константа для r , меньших, чем радиус сферы, который порядка a_0 , и равна нулю для r больше этого радиуса.

4.3.4. Связанные состояния возбуждения, обусловленного переходом между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, и фононом E_2 -симметрии в SiC.

В п. 4.2.2 обсуждалось комбинационное рассеяние света, обусловленное переходом E_2 -симметрии между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, в кристаллах $6H$ SiC, легированных азотом. При концентрации доноров $4 \cdot 10^{18}$ см $^{-3}$ E_2 -линия с энергией 13 мэВ имела полуширину (половина ширины линии на половине высоты), равную 1 мэВ [4.29]. «Хвост» этой линии с высокоэнергетической стороны обнаруживает антирезонансное взаимодействие с фононом E_2 -симметрии. Энергия этого фонона 18 мэВ. На фиг. 4.7 это взаимодействие едва заметно. Оно проявляется как спад со стороны высоких энергий фононного пика, но оно хорошо видно на спектре с более высоким разрешением, опубликованном в работе Колуэлла и Клейна [4.29]. Аналогичный эффект взаимодействия между фононной линией с энергией 22 мэВ и широкой



Фиг. 4.11. Спектры комбинационного рассеяния света для $6H$ SiC:N ($6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$) при 9,8 К [4.29].

При конфигурации рассеяния $\bar{z}(xy)z$ активны только возбуждения E_2 -симметрии. При конфигурации рассеяния $\bar{z}(xx)z$ активны возбуждения A_1 - и E_2 -симметрии. При энергиях 18 и 33 мэВ видны линии рассеяния, иллюстрирующие форму контура Фано, возникающего вследствие интерференции рассеяния фононами E_2 -симметрии с непрерывным спектром электронного рассеяния. При энергии 125 мэВ видна линия, соответствующая связанной LO-фонон-плазмонной моде. Длина волны возбуждающего излучения 5145 Å.

полосой, обусловленной переходом между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, наблюдался в политепе $15R$ кристалла SiC [4.29].

На фиг. 4.11 представлен спектр комбинационного рассеяния света в кристалле $6H$ SiC, легированного азотом с концентрацией $6 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ [4.29]. Такой образец обнаруживает металлическую проводимость, и, как уже обсуждалось в разд. 4.1, в нем наблюдается широкая LO-фонон-плазмонная мода с энергией приблизительно 125 мэВ. При энергиях примерно 18 и 33 мэВ легко видеть линию рассеяния, иллюстрирующую форму контура Фано, возникающего вследствие интерференции рассеяния фононами E_2 -симметрии с непрерывным спектром электронного рассеяния.

Колуэлл и Клейн [4.29] сопоставили свои данные в диапазоне 10—25 мэВ в образце с концентрацией $4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ с теоретической кривой спектрального распределения интенсивности, используя (4.48). Они предположили, что $\rho(E)$ имеет лоренцеву форму с центром при 13 мэВ. Использование этого уравнения в данной ситуации является сильным упрощением, поскольку в нем не учитывается ни локальный характер связанных мод, ни одновременное наличие комбинационного рассеяния невырожденными фононными модами.

Рассмотрим подробно более точную теорию. В основном она обобщает положения, изложенные в пп. 4.3.1 и 4.3.3. Хотя детали электрон-фононного взаимодействия в кристаллах $6H$ SiC специфичны, это обсуждение пригодно и для более общих случаев.

Как указывалось выше в пояснении к формуле (4.34), фактически имеются три долины в зоне проводимости кристалла $6H$ SiC. Рассмотрим состояния примесных центров соответственно при k_1 , k_2 и k_3 . Будем предполагать, что они взаимодействуют с фононами E_2 -симметрии (для которых

смещение из положения равновесия есть u) и тем самым изменяют свою энергию на величину

$$\begin{aligned} \delta E(k_2) &= -\delta E(k_3) = \delta E, \\ \delta E(k_1) &= 0, \end{aligned} \quad (4.64)$$

где $\delta E = ud/a$, d — соответствующий деформационный потенциал

Если предположить, что огибающие функции для $\phi_j(r)$ в выражении (4.29) не зависят от индекса долины j (и от n), то в приближении эффективной массы волновые функции для состояний, расщепленных долинно-орбитальным взаимодействием, в случае $1S(A)$ -уровня равны

$$\frac{1}{\sqrt{3}} (\phi_1 + \phi_2 + \phi_3) f(r) \quad (4.65a)$$

и в случае $1S(E_2)$ -уровня равны

$$\frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_2 - \phi_3) f(r). \quad (4.65b)$$

Теперь $f(r)$ — функция, медленно меняющаяся на расстояниях порядка a (по крайней мере в приближении эффективной массы). Для смещений фононов $u(r)$ она также медленно меняющаяся функция, и из выражений (4.64) и (4.65) имеем

$$(E_2 | \mathcal{H}_{\text{эл.-фон}} | A) = \frac{2d}{\sqrt{6}a} \int |f(r)|^2 d^3r.$$

Введем U_k , исходя из формулы (4.21б), с помощью выражения

$$u(r) = \frac{1}{v_0 N} \sum_k U_k e^{-ik \cdot r}$$

и найдем

$$(E_2 | \mathcal{H}_{\text{эл.-фон}} | A) = \frac{2d}{\sqrt{6}av_0 N} \sum_k U_k F(k), \quad (4.66a)$$

где

$$F(k) = \int |f(r)|^2 e^{-ik \cdot r} d^3r = \frac{1}{\left(1 + \frac{q^2 a_0^2}{4}\right)^2} \quad (4.66b)$$

для огибающей функции $f(r)$ $1S$ -состояния.

Используя выражение (4.61), мы найдем, что для взаимодействия фононного состояния E_2 -симметрии, имеющего волновой вектор k , и возбужденного состояния E_2 , расщепленного долинно-орбитальным взаимодействием, справедливо выражение

$$(e | \mathcal{H}_{\text{эл.-фон}} | k) = \frac{2d}{\sqrt{6}Na} \left(\frac{\hbar}{2M\omega_k} \right)^{1/2} F(k).$$

Перепишем это выражение в форме, подобной (4.54):

$$(e | \mathcal{H}_{\text{эл.-фон}} | k) = VH(k), \quad (4.67)$$

где

$$\sum_k H(k)^2 = 1.$$

Если аппроксимировать частоту ω_k величиной $\omega_0 = \omega_{k=0}$, то получим

$$H(k) = \left(\frac{16\pi a_0^3}{Nv_0} \right)^{1/2} \frac{1}{\left(1 + \frac{q^2 a_0^2}{4} \right)^2} \quad (4.68a)$$

и

$$V^2 = \frac{v_0}{a_0^3} \frac{d^2}{48\pi} \frac{\hbar}{M\omega_0 a^2}. \quad (4.68b)$$

Связанные моды можно описать, используя обобщение функции Грина, определяемое соотношением (4.42). Опять допустим, что $G(z) = (H - z)^{-1}$, где теперь $(e | \mathcal{H} | e) = E_e$, $(k | \mathcal{H} | k) = E_k = \hbar\omega_k$ и $(e | \mathcal{H} | k) = (k | \mathcal{H} | e) = VH(k)$. Тогда найдем, что

$$g_e = (e | G | e) = \frac{1}{E_e - z - V^2 \sum_k \frac{H(k)^2}{E_k - z}}, \quad (4.69a)$$

$$(k | G | e) = (e | G | k) = -\frac{VH(k)g_e}{E_k - z}, \quad (4.69b)$$

$$(k | G | k') = (k' | G | k) = \frac{\delta_{kk'}}{E_k - z} + \frac{V^2 H(k)H(k')g_e}{(E_k - z)(E_{k'} - z)}. \quad (4.69b)$$

Амплитуда линии T_p будет описываться соответствующим матричным элементом $\mathcal{H}'_u \sim \chi U_q$ для $q \approx 0$. Таким образом, используя уравнение (4.43), получаем следующее выражение для спектрального распределения интенсивности при комбинационном рассеянии:

$$\begin{aligned} I(E) &= \text{Im} \left\{ \sum_{i, j=e, q=0} T_i (i | G | j) T_j \right\} = \\ &= \text{Im} \left\{ \frac{T_0^2}{E_0 - z} + \left[T_e - \frac{VH(0)T_0}{E_0 - z} \right]^2 g_e \right\}. \end{aligned} \quad (4.70)$$

Этот результат справедлив для одного электронного центра. Если имеется N_d невзаимодействующих центров, то второй член в выражении (4.70) необходимо умножить на N_d .

Выражение (4.70) упростится, если пренебречь дисперсией фонона и положить $E_k = E_0$. Тогда получаем

$$\begin{aligned} I(E) &= \text{Im} \left\{ \frac{T_0^2 [1 - N_d H(0)^2]}{E_0 - z} + \right. \\ &\left. + \frac{N_d [(E_0 - z) T_e^2 - 2VH(0)T_0 T_e + H(0)^2 T_0^2 (E_e - z)]}{(E_0 - z)(E_e - z) - V^2} \right\}. \end{aligned} \quad (4.71)$$

Первый член в формуле (4.71) описывает процесс рассеяния невозмущенным фононом с энергией E_0 , и интенсивность такого рассеяния равна интенсивности рассеяния в нелегированном кристалле, умноженной на величину $[1 - N_d H(0)^2]$. Этот множитель является поправкой к интенсивности фононного рассеяния. Второй член этой формулы дает интенсивность рассеяния света связанными модами.

Второй член в формуле (4.71) равен ранее полученному выражению (4.44), умноженному на N_d , с заменой T_p на $H(0)T_0$. После этих замен можно сделать те же преобразования, которые были выполнены с выражением (4.44). В частности, если электронный уровень E_e однородно уширен и имеет плотность состояний $\rho(E)$, то соответствующим образом замененный вариант выражения (4.48) заменит второй член в формуле (4.71), и мы получим

$$I(E) = \pi T_0^2 [1 - N_d H(0)^2] \delta(E - E_0) + \pi N_d T_e^2 \frac{\rho(E) \left[E_0 - E - V H(0) \frac{T_0}{T_e} \right]^2}{[E_0 - E + V^2 R(E)]^2 + \pi^2 V^4 \rho(E)^2}, \quad (4.72)$$

При конечной концентрации доноров (меньшей, чем это необходимо для перехода металл — диэлектрик) энергия перехода между донорными уровнями E_e неоднородно уширена вследствие флуктуаций потенциала, вызываемых изменением концентрации. Если $N_d \rho(E_e) dE_e$ представляет собой число доноров с энергией возбуждения между E_e и $E_e + dE_e$, то выражение (4.71) приобретает вид

$$I(E) = \pi T_0^2 [1 - N_d H(0)^2] \delta(E - E_0) + N_d \text{Im} \left\{ \int \rho(E_e) dE_e \frac{[(E_0 - z) T_e^2 - 2V H(0) T_0 T_e + H(0)^2 T_0^2 (E_e - z)]}{(E_0 - z)(E_e - z) - V^2} \right\} \quad (4.73a)$$

или

$$I(E) = \pi T_0^2 [1 - N_d H(0)^2] \delta(E - E_0) + \frac{\pi N_d T_e^2 \left[E_0 - E - V H(0) \frac{T_0}{T_e} \right]^2 \rho \left(E + \frac{V^2}{E_0 - E} \right)}{(E_0 - E)^2}. \quad (4.73б)$$

Уравнение (4.73б) получено путем вычисления (4.73a) в его полюсах и при условии, что $\rho(E_e)$ достаточно хорошо определена.

За исключением лоренцевой функции $\rho(E)$, уравнения (4.72) и (4.73) дают различные результаты. Колуэлл и Клейн [4.29] для сопоставления с экспериментальными данными в случае кристалла SiC:N с малой концентрацией азота использовали второй член уравнения (4.72) с лоренцевой функцией $\rho(E)$ и пренебрегли первым членом. Чтобы экспериментально определить, является ли данный электронный переход однородно или неоднородно уширенным, необходимо получить еще более обширные данные и повторить машинные вычисления для различных концентраций меньших и больших того значения концентрации, при котором происходит переход металл — диэлектрик.

4.4. Спектры одночастичного рассеяния

4.4.1. Введение

В пределе малых q электрон, движущийся со скоростью v , будет рассеивать фотон вследствие эффекта Доплера. Смещение частоты будет равно $q \cdot v$. Следовательно, для газа свободных

невзаимодействующих электронов спектр рассеяния света должен представлять собой суперпозицию таких линий, смещенных в результате эффекта Доплера. Результатом такого обсуждения, а также ранее упомянутых уравнений (4.8) и (4.10) является следующее выражение:

$$\begin{aligned} \frac{N \left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right)}{V} &= \frac{d^2R}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 r_0^2 (1 + n_\omega) \frac{\pi}{\hbar} \text{Im} \{ -F(q, \omega) \} = \\ &= \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 r_0^2 (1 + n_\omega) \sum_k [n(\mathbf{k} + \mathbf{q}) - n(\mathbf{k})] \delta(\omega - \mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_k). \end{aligned} \quad (4.74)$$

Отклик простого электронного газа на процесс рассеяния $1 \rightarrow 2$ можно трактовать на основе гамильтониана рассеяния в виде $(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) \cdot r_0 A_1 A_2^\dagger \rho_q \exp(-i\omega t)$, полученного в (4.5). Газ свободных электронов должен реагировать на это возмущение, причем поперечное сечение описывается в виде (4.74). Однако если учитывать электрон-электронное кулоновское взаимодействие в рамках ПСФ, то продольное электрическое поле, связанное с ρ_q , подавляет этот отклик. В результате такого рассмотрения выражение (4.74) нужно было бы умножить на $|\epsilon(q, \omega)|^{-2}$, которое значительно меньше единицы для значений q , меньших волнового вектора экранирования q_s .

4.4.2. Рассеяние, обусловленное флуктуациями спиновой плотности

В твердом теле можно использовать некоторые эффекты зонной структуры, чтобы описать поведение электронного газа под действием внешних полей излучения A_1 и A_2^\dagger несколько иным способом, отличным от флуктуации плотности заряда. Такой механизм описывается оператором флуктуации спиновой плотности

$$\sigma(\mathbf{q}) = \sum_I \sigma_I e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_I}, \quad (4.75a)$$

который, по существу, является фурье-образом оператора спиновой плотности $\sigma(\mathbf{r})$. Связь с ρ_q можно установить следующим образом. Если ось z выбрать осью квантования спина и если взять след по спиновой переменной $\sigma(\mathbf{q})$, то мы найдем, что

$$\text{Sp } \sigma(\mathbf{q}) = \hat{z} (\rho_{q\uparrow} - \rho_{q\downarrow}), \quad (4.75b)$$

где $\rho_{q\uparrow}$ и $\rho_{q\downarrow}$ — операторы флуктуации плотности электронов со спином вверх и со спином вниз. Так как общая флуктуация элек-

тронной плотности $\rho_q = \rho_{q\uparrow} + \rho_{q\downarrow}$ в этих процессах остается не возбужденной, то флуктуация спиновой плотности, описываемая выражениями (4.75а) или (4.75б), не будет экранироваться дальнедействующим кулоновским взаимодействием.

Подробная теория процесса рассеяния света, обусловленного флуктуацией спиновой плотности, впервые была дана Гамильтоном и Мак-Уортером [4.66]. Механизм взаимодействия с $\sigma(\mathbf{q})$ аналогичен механизму, рассмотренному Яфетом [4.67] в данной им теории комбинационного рассеяния света с переворотом спина в магнитном поле, но динамика процесса рассеяния в этих двух случаях различна. В указанной теории делалось предположение, что материал имеет простую зонную структуру [4.68]. Этот эффект основан на смешивании спин-орбитальным взаимодействием трех p -состояний у потолка валентной зоны для получения состояний со смешанным орбитальным характером. В таком случае может происходить рассеяние с переворотом спина, когда поле световой волны вызывает соответствующие виртуальные переходы между зоной проводимости и валентной зоной. Этот эффект имеет место и для электронов, и для дырок, но мы ограничимся рассмотрением только электронов. Здесь мы обращаем внимание лишь на физическое представление процесса рассеяния. Для более детального обсуждения теории и для подробного сравнения с экспериментальными данными рекомендуются работы [4.8, 4.66, 4.11, 4.13].

Для понимания механизма флуктуации спиновой плотности сначала рассмотрим спин-орбитальное взаимодействие

$$\mathcal{H}_{\text{сп.-орб}} = \frac{\hbar \mathbf{p} \cdot (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V)}{4m^2 c^2} \quad (4.76)$$

в рамках теории возмущений. Рассмотрим рассеяние электрона в зоне проводимости с волновым вектором \mathbf{k} и спиновым состоянием α в состояние зоны проводимости с волновым вектором $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ и спином β в рамках теории возмущений третьего порядка с учетом членов вида $\mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ в (4.1) для $\mathcal{H}_{\text{эл.-изл}}$, использованных дважды, и для $\mathcal{H}_{\text{сп.-орб}}$, использованных один раз. Пусть векторы поляризации падающего и рассеянного света \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 направлены вдоль осей x и y и пусть состояния зоны проводимости будут s -типа и их будем обозначать как $|\alpha\rangle$ и $|\beta\rangle$; допустим также, что состояния валентной зоны преобразуются как x , y и z , и состояния дырок в валентной зоне обозначим чертой над символом: $|\bar{x}\rangle$ и т. д. Пренебрежем зависимостью от волнового вектора междузонных матричных элементов импульса \mathbf{p} и, на время, ширины запрещенной зоны E_G . Спин-орбитальное взаимодействие $\mathcal{H}_{\text{сп.-орб}}$ вызывает переходы между состояниями дырок [4.69]. Матричный элемент $\gamma_{\alpha\beta}$, использованный Блумом

[4.9], а также Гамильтоном и Мак-Уортером [4.66], равен

$$\begin{aligned} \gamma_{\alpha\beta} = & \frac{1}{m} \times \\ & \times \frac{\langle s\alpha | p_x | \bar{x}\beta, s\alpha, s\beta \rangle \langle \bar{x}\beta, s\alpha, s\beta | \mathcal{H}_{\text{сп.-орб}} | \bar{y}\alpha, s\alpha, s\beta \rangle \langle \bar{y}\alpha, s\alpha, s\beta | p_y | s\beta \rangle}{(E_g - \hbar\omega_1)^2} + \\ & + \frac{1}{m} \frac{\langle s\alpha | p_y | \bar{y}\beta, s\alpha, s\beta \rangle \langle \bar{y}\beta, s\alpha, s\beta | \mathcal{H}_{\text{сп.-орб}} | \bar{x}\alpha, s\alpha, s\beta \rangle \langle \bar{x}\alpha, s\alpha, s\beta | p_x | s\beta \rangle}{(E_g + \hbar\omega_2)^2}. \end{aligned} \quad (4.77)$$

Мы использовали приближение $\omega_2 = \omega_1$ и соотношение

$$\langle \bar{x}\beta | \mathcal{H}_{\text{сп.-орб}} | \bar{y}\alpha \rangle = - \langle \bar{y}\beta | \mathcal{H}_{\text{сп.-орб}} | \bar{x}\alpha \rangle = - \frac{i\Delta_0}{3} \langle \alpha | \sigma_z | \beta \rangle, \quad (4.78)$$

где Δ_0 — спин-орбитальное расщепление (фиг. 4.5). Кроме того, допустим, что $P \equiv i \langle x | p_x | s \rangle = -i \langle s | p_y | y \rangle$ и т. д. Тогда

$$\gamma_{\alpha\beta} = - \frac{4P^2 \hbar \omega_1 E_g i \Delta_0 \langle \alpha | \sigma_z | \beta \rangle}{3m (E_g^2 - \hbar^2 \omega_1^2)^2}. \quad (4.79)$$

Выражение (4.79) справедливо в пределе $\Delta_0 \ll E_g$.

Основной результат, полученный Гамильтоном и Мак-Уортером [4.66] для рассеяния, зависящего от спина, в случае зонной модели Кейна [4.68] имеет вид

$$\gamma_{\alpha\beta} = -ie_1 \times e_2 \cdot \langle \alpha | \sigma | \beta \rangle B \quad (4.80a)$$

где

$$B = \frac{\hbar P^2 \omega_1}{3m} \left(\frac{1}{E_1^2 - \hbar^2 \omega_1^2} + \frac{1}{E_2^2 - \hbar^2 \omega_1^2} - \frac{2}{E_3^2 - \hbar^2 \omega_1^2} \right) \quad (4.80b)$$

плюс члены, анизотропные по \mathbf{k} , которыми мы пренебрегаем. Энергия E_i представляет собой энергию, отсчитанную по вертикали между зоной проводимости и i -й валентной зоной с волновым вектором \mathbf{k} . Для зоны тяжелых дырок $i = 1$, для зоны легких дырок $i = 2$ и для зоны, отщепленной спин-орбитальным взаимодействием, $i = 3$.

Множитель i в выражении (4.80a) отсутствует в аналогичном выражении для не зависящей от спина части $\gamma_{\alpha\beta}$ (см. ниже выражение [4.89]). Его наличие означает, что два типа рассеяния не могут интерферировать.

Если положить $E_2 = E_1 = E_g$ и $E_3 = E_g + \Delta_0$, то выражение (4.80) станет равным

$$\gamma_{\alpha\beta} = - \frac{iP^2}{3m} \frac{2\hbar\omega_1 (2E_g\Delta_0 + \Delta_0^2) [(e_1 \times e_2) \cdot \langle \alpha | \sigma | \beta \rangle]}{(E_g^2 - \hbar^2\omega_1^2) [(E_g + \Delta_0)^2 - \hbar^2\omega_1^2]}. \quad (4.81)$$

Выражение (4.81) сводится к (4.79) для малых Δ_0 и при соответствующей конфигурации векторов поляризации падающего и рассеянного света.

Если переписать уравнения (4.79) — (4.81) в виде

$$\gamma_{\alpha\beta} = i\gamma_0 |e_1 \times e_2| \langle \alpha | \sigma_z | \beta \rangle, \quad (4.82a)$$

где ось z направлена вдоль $e_1 \times e_2$, и если теперь ввести операторы рождения и уничтожения $C_{k+q, \alpha}^+$ и $C_{k, \beta}$, то мы найдем, что оператор перехода M , матричные элементы которого суть $\gamma_{\alpha\beta}$, можно записать в виде

$$M = i \sum_{k, \alpha, \beta} C_{k+q, \alpha}^+ C_{k, \beta} \langle \alpha | \sigma_z | \beta \rangle |e_1 \times e_2| \gamma_0. \quad (4.82b)$$

Используя очевидное обобщение определения (4.4) для ρ_q , найдем

$$M = i(\rho_{q\uparrow} - \rho_{q\downarrow}) \gamma_0 |e_1 \times e_2|. \quad (4.82b)$$

Гамильтониан рассеяния в соответствии с выражением (4.82) равен

$$\mathcal{H}' = i\gamma_0 |e_1 \times e_2| A_1 A_2^+ e^{-i\omega t} (\rho_{q\uparrow} - \rho_{q\downarrow}) + \text{э. с.} \quad (4.83)$$

Поперечное сечение рассеяния в телесный угол $d\Omega$ в частотном интервале $d\omega$ равно [4.9]

$$\frac{d^2R}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 Av_l \left[\sum_f |\langle f | M | i \rangle|^2 \right] \delta(\omega_{if} - \omega). \quad (4.84)$$

Это выражение можно сравнить с (4.6) и (4.7).

При вычислении выражения (4.84) используется флуктуационно-диссипационная теорема, и в рамках ПСФ кулоновское взаимодействие не дает вклада, поскольку электростатический потенциал, индуцированный зарядом $-\rho_{q\downarrow}$, компенсировался электростатическим потенциалом, индуцированным зарядом $\rho_{q\uparrow}$. Результат равен

$$\frac{d^2R}{d\omega d\Omega} = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 |e_1 \times e_2|^2 \gamma_0^2 \frac{\hbar}{\pi} (1 + n_\omega) (-\text{Im} \{F\}), \quad (4.85)$$

где функция F определялась в (4.8). К выражению (4.85) мы должны добавить вклад, обусловленный не зависящими от спина процессами (4.19) [см. далее выражение (4.104)].

Когда нельзя пренебречь зависимостью ширины запрещенной зоны от волнового вектора k , то $\gamma_0^2 F$ в (4.85) заменяется более сложной суммой по k [4.66]. Это будет влиять на форму спектра в резонансных условиях.

Поскольку \hat{F} является функцией отклика для газа невзаимодействующих электронов, $\text{Im} \{F\}$ удовлетворяет правилу сумм

[4.3, 4.4], которое приводит для низких температур к следующему результату, аналогичному выражению (4.14):

$$\int_0^{\infty} \omega \left(\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} \right) d\omega = \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 r_0^2 |\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2|^2 v_0^2 \hbar q^2 \frac{N}{2mV}. \quad (4.86)$$

Для случая вырожденного газа электронов при малых q интеграл в левой части выражения (4.86) равен $2qv_f \int_0^{\infty} (d^2 R/d\omega d\Omega) d\omega/3$.

Следовательно, интегральная эффективность рассеяния равна

$$\frac{dR}{d\Omega} = \frac{3}{4} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 r_0^2 |\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2|^2 v_0^2 \left(\frac{N}{V} \right) \left(\frac{\hbar q}{mv_f} \right). \quad (4.87)$$

Последний множитель ($\hbar q/mv_f$) представляет собой относительное количество электронов, которым по принципу Паули разрешено участвовать в рассеянии. При $\hbar\omega_1 < E_g$ оценка по порядку величины дает

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim r_0^2 \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \left(\frac{\hbar\omega\Delta_0}{E_g^2} \right)^2 \left(\frac{\hbar q}{mv_f} \right) \quad (4.88a)$$

в пределе малых Δ_0 [4.8] и

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim r_0^2 \left(\frac{m}{m^*} \right)^2 \left(\frac{\hbar\omega_1}{E_g} \right)^2 \left(\frac{\hbar q}{mv_f} \right) \quad (4.88b)$$

в пределе больших Δ_0 .

Мурадян [4.12] сравнил рассчитанные значения поперечного сечения рассеяния, обусловленного флуктуациями спиновой плотности и плотности заряда, с измеренными значениями интенсивностей в кристалле GaAs с различной концентрацией носителей и для различных конфигураций векторов поляризации падающего и рассеянного света. При малых концентрациях свободных носителей и высоких температурах, когда $q > q_s$, экранирование не имеет места и доминирует процесс рассеяния, обусловленный флуктуацией плотности заряда. При $q < q_s$ доминирует рассеяние, обусловленное флуктуацией спиновой плотности, за исключением области высоких температур, при которых сравнимый вклад в рассеяние обусловлен механизмом флуктуации плотности энергии.

4.4.3. Рассеяние света, обусловленное флуктуацией плотности энергии

Этот механизм, впервые предложенный Вольфом [4.70, 4.5], связан с непараболичностью энергетических зон в полупроводниках. Используя упрощенную модель энергетических зон Кейна [4.68], Гамильтон и Мак-Уортер [4.66] получили следующее

выражение для не зависящей от спина части матричного элемента, описывающего процесс рассеяния фотона, сопровождаемого рассеянием электрона из состояния с волновым вектором $\mathbf{k} + \mathbf{q}$:

$$\gamma_{\alpha\beta} = \gamma \delta_{\alpha\beta}, \quad (4.89a)$$

где

$$\gamma = \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}_2 \quad (4.89б)$$

и где, за исключением сильных резонансных условий, которые будут обсуждаться ниже, \mathbf{A} зависит от \mathbf{k} и не зависит от \mathbf{q} в пределе малых q

$$\mathbf{A} = \mathbf{I} \left[1 + \frac{2P^2}{3m} \left(\frac{E_1}{E_1^2 - \hbar^2 \omega_1^2} + \frac{E_2}{E_2^2 - \hbar^2 \omega_1^2} + \frac{E_3}{E_3^2 - \hbar^2 \omega_1^2} \right) \right] - \left(\hbar \hat{k} - \frac{\mathbf{I}}{3} \right) \frac{P^2}{m} \left(\frac{E_1}{E_1^2 - \hbar^2 \omega^2} - \frac{E_2}{E_2^2 - \hbar^2 \omega^2} \right). \quad (4.89в)$$

Здесь использованы такие же обозначения, что и в (4.80); E_1 , E_2 и E_3 — энергии при \mathbf{k} , взятые в вертикальном направлении между потолком трех валентных зон и зоной проводимости.

В пределе малых ω_1 тензор \mathbf{A} в выражении (4.89в) становится равным тензору (m/m^*) для электронов. Если пренебречь зависимостью \mathbf{A} от волнового вектора \mathbf{k} , результирующее возмущение электронной системы \mathcal{H}' пропорционально флуктуации плотности ρ_q . Как уже упоминалось в пояснении между выражениями (4.7) и (4.8), это возмущение принимает форму

$$\mathcal{H}' = -e\varphi_{\text{внеш}} \rho_q = -e\varphi_{\text{внеш}} \sum_{\mathbf{k}} C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger C_{\mathbf{q}},$$

и в рамках ПСФ полный эффективный гамильтониан равен $\mathcal{H}_{\text{эфф}} = \mathcal{H}' - e\varphi_{\text{навед}} \rho_q$. В пределе малых q потенциал, вызываемый индуцированной плотностью заряда, удовлетворяет условию $\varphi_{\text{навед}} = -\varphi_{\text{внеш}}$, так что при q , стремящемся к нулю, $\mathcal{H}_{\text{эфф}}$ также стремится к нулю. Таким образом, флуктуации плотности экранируются.

Если зависимостью \mathbf{A} и, следовательно, γ от \mathbf{k} в выражениях (4.89a) и (4.89б) нельзя пренебречь, то гамильтониан возмущения можно записать в виде

$$\mathcal{H}' \sim \sum_{\mathbf{k}} \gamma(\mathbf{k}) C_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^\dagger C_{\mathbf{q}}. \quad (4.90)$$

Для вырожденного газа Ферми вдали от резонанса первый член в (4.89в) изотропен. Однако его вклад в \mathcal{H}' будет экранирован, так как мы можем написать следующее соотношение:

$$\gamma_{\text{изотр}}(\mathbf{k}) = \gamma_{\text{изотр}}(k) \approx \gamma_{\text{изотр}}(k_f) = \text{const.}$$

Тогда основной вклад обусловлен анизотропным вторым членом в выражении (4.89в) [4.70]. Если использовать значения E_1 и E_2 при $k = 0$ (обозначенные E_{10} и E_{20}), то для $\mathbf{e}_1 \parallel \mathbf{e}_2$ найдем, что $\gamma_{\text{анизотр}}$, анизотропная часть γ , равна

$$\gamma_{\text{анизотр}} = \frac{4P^4 (E_{10}^2 + \hbar^2 \omega_1^2)}{3m^2 E_{10} (E_{10}^2 - \hbar^2 \omega_1^2)^2} \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \left(\cos^2 \beta_k - \frac{1}{3} \right), \quad (4.91)$$

где β — угол между \mathbf{k} и \mathbf{e}_1 . Здесь мы воспользовались следующим соотношением: $E_2 - E_1 = 2P^2 \hbar^2 k^2 / (3m^2 E_1)$ [4.68].

Возмущение электронной системы, определенное выражениями (4.90) и (4.91), может описываться зависящей от направления флуктуацией плотности энергии. Она не экранируется. Выражение для поперечного сечения рассеяния, полученное в результате расчета, имеет сложный вид. Оценка усредненного по всем направлениям поляризации значения поперечного сечения дана в работе Вольфа [4.70]:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim 2r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 \left(\frac{E_F}{E_g} \right)^2 \left(\frac{\hbar q}{mv_f} \right). \quad (4.92)$$

Во многих случаях этот вклад мал по сравнению с вкладом, определяемым выражением (4.88), и такой процесс, вероятно, не имеет важного значения.

При конечных значениях температуры возможен другой вид флуктуации плотности энергии. Запишем

$$E_j \approx E_{j0} + \left(1 + \frac{m_e}{m_j} \right) K, \quad (4.93)$$

где $K = \hbar^2 k^2 / 2m_e$ — кинетическая энергия электронов, m_e — масса электрона и m_j — масса дырки в зоне j . Если разложить изотропную часть A в выражении (4.89в) около $k = 0$, то найдем, что

$$A_{\text{изотр}} = \left[1 + \frac{2P^2}{3m} \sum_j \left(\frac{E_{j0}}{E_{j0}^2 - \hbar^2 \omega_1^2} \right) \right] - \frac{2P^2}{3m} \sum_j \frac{(\hbar \omega_1^2 + E_{j0}^2) \left(1 + \frac{m_e}{m_j} \right)}{(E_{j0}^2 - \omega_1^2)} K. \quad (4.94)$$

Далее, если для расчета эффективности рассеяния использовать флуктуационно-диссипационную теорему в рамках ПСФ, то для малых q имеем

$$\frac{d^2 R}{d\Omega d\omega} = -\frac{r_0^2 \hbar}{\pi} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 (n_\omega + 1) \text{Im} \left\{ \frac{L_2}{L_0} - \left(\frac{L_1}{L_0} \right)^2 \right\}, \quad (4.95)$$

где L_0 равняется функции F , определенной выражением (4.8), и где

$$\hbar L_I = \sum_k \frac{\gamma^I [n(k) - n(k+q)]}{\omega + i0^+ + \omega(k) - \omega(k+q)}; \quad (4.96)$$

теперь $\gamma = (\mathbf{e}_1/\mathbf{e}_2) A_{\text{изотр}}$. Введем для пояснения

$$\langle \gamma^I \rangle \equiv \frac{L_I}{L_0} \quad (4.97)$$

как средневзвешенное значение [в смысле выражения (4.96)] γ^I . Тогда мы имеем

$$\frac{d^2 R}{d\Omega d\omega} = -r_0^2 \hbar \pi^{-1} (\omega_2/\omega_1)^2 (n_\omega + 1) \text{Im} \{F \langle (\gamma - \langle \gamma \rangle)^2 \rangle\}. \quad (4.98)$$

Можно показать, что при высоких температурах

$$-\frac{\hbar}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} (n_\omega + 1) \text{Im} \{F\} d\omega = \frac{N}{V}. \quad (4.99)$$

Постоянный (первый) член в выражении (4.94) опускается, поскольку он не содержит флуктуации. Если пренебречь слабой зависимостью $\langle \gamma \rangle$ и $\langle \gamma^2 \rangle$ от ω , то мы найдем, что интегральное поперечное сечение пропорционально $\langle (K - \langle K \rangle)^2 \rangle$, среднеквадратичной флуктуации кинетической энергии K ; в основном она равна $(k_B T)^2$.

Вольф [4.70] вычислил интегралы L_I для максвелловского распределения электронов, используя и изотропные, и анизотропные части γ . После усреднения по всем направлениям поляризации интегральное поперечное сечение равно

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \sim 8 \left(\frac{mr_0}{m^*} \right)^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1} \right)^2 \left(\frac{k_B T}{E_g} \right)^2. \quad (4.100)$$

Для вырожденного электронного газа это значение надо умножить на $\hbar q/mv_f$.

Вольф обнаружил, что зависимость поперечного сечения от частоты должна быть слегка уширена по сравнению с гауссовой кривой [4.70]

$$\exp \left[- \frac{\omega^2}{(qv_\tau)^2} \right]$$

с

$$v_\tau^2 = \frac{2k_B T}{m_e}.$$

Описанным выше механизмом флуктуации плотности энергии можно объяснить сильное поляризованное рассеяние, на-

блюдаемое в легированном кристалле GaAs в области $q \ll q_s$ при комнатной температуре [4.12, 4.13]. При концентрации носителей, равной $1,4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, интенсивности поляризованной и деполаризованной компонент примерно равны.

4.4.4. Поляризованное одночастичное рассеяние в условиях сильного резонанса

Из выражений (4.92) и (4.100) видно, что вдали от резонанса интенсивность рассеянного света, обусловленного флуктуацией плотности энергии вырожденного электронного газа, мала. В условиях «сильного резонанса» положение резко меняется. В *n*-GaAs Пинзак и др. [4.71] наблюдали сильное резонансное увеличение интенсивности поляризованных спектров при 10 К в образце с концентрацией $1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при длине волны падающего света, равной 6471 Å (1,92 эВ), и в образце с концентрацией $4,8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ при длине волны падающего света 6328 Å (1,96 эВ). Их данные для первого случая показаны на фиг. 4.12. Видно, что поляризованное рассеяние почти столь же сильно, как и деполаризованное рассеяние.

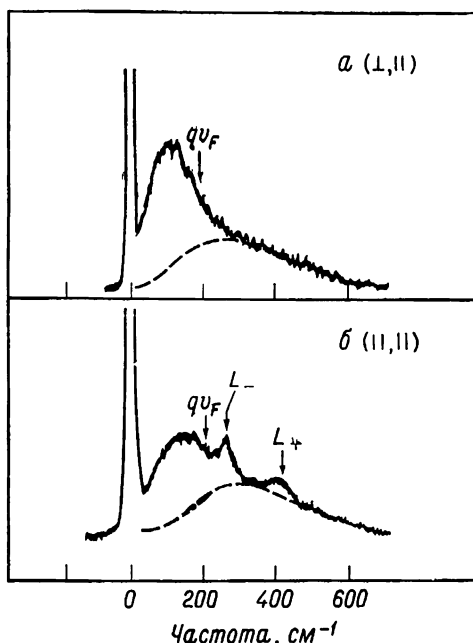
В экспериментах, выполненных Пинзаком и др. [4.71], имел место резонанс с зоной, отщепленной спин-орбитальным взаимодействием, обозначенной выше как E_3 . Энергия, необходимая для вертикального перехода из этой зоны к потолку поверхности Ферми, равна $E_3 = E_{30} + \eta E_f$, где $\eta = (1 + m_e/m_h)$ и m_e — масса электрона, m_h — масса дырки в третьей валентной зоне. «Сильный резонанс» означает, что энергия лазерного излучения $\hbar\omega_1$ с точностью до qv_f равна энергии E_3 . Тогда становятся очень важными неперпендикулярные переходы из валентной зоны в зону проводимости. Рассмотрим междузонный переход, при котором электрон переводится из состояния k ниже поверхности Ферми в состояние $k + q$ выше нее. Фотон падающего излучения с волновым вектором k_1 возбуждает электрон с волновым вектором $k + q - k_1$ из заполненной валентной зоны в зону проводимости с волновым вектором $k + q$. Далее электрон при k ниже поверхности Ферми переходит в состояние дырки в валентной зоне при $k + q - k_1 = k - k_2$ и излучается фотон с волновым вектором k_2 . Энергетический знаменатель равен

$$D(\mathbf{k}) = E_{30} + K_e(\mathbf{k} + \mathbf{q}) + K_h(\mathbf{k} + \mathbf{q} - \mathbf{k}_1) - \hbar\omega_1. \quad (4.101)$$

Выражение, полученное Гамильтоном и Мак-Уортером для матричного элемента перехода, равно [4.66]

$$\gamma_{\alpha\beta} = \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{e}_2 \delta_{\alpha\beta} - i(\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2) \cdot (\alpha | \boldsymbol{\sigma} | \beta) B, \quad (4.102)$$

где B и A определялись соответственно выражениями (4.80б)



Фиг. 4.12. Спектры одночастичного рассеяния и рассеяния связанными LO -фон-плазмонными модами (L_{\pm}) для $n\text{-GaAs}$, $n = 1,3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $T = 10 \text{ К}$.

Длина волны возбуждающего излучения 6471 \AA . Энергия падающих фотонов близка к энергии междзонального перехода из отщепленной зоны на уровень Ферми. Оцененный фон люминесценции представлен штриховой линией [4.71].

и (4.896). Члены в $\gamma_{\alpha\beta}$, описывающие сильный резонанс с зоной E_3 , дают

$$\gamma_{\alpha\beta} \approx \frac{P^2}{3mD} [\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2 \delta_{\alpha\beta} + i(\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2) \cdot (\boldsymbol{\alpha} | \boldsymbol{\sigma} | \boldsymbol{\beta})]. \quad (4.103)$$

Эффективность рассеяния равна [4.66]

$$\frac{d^2R}{d\Omega d\omega} = -\frac{r_0^2 \hbar}{\pi} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 (n_\omega + 1) \times \\ \times \left\{ |\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2|^2 \text{Im} \{K_2\} + (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 \text{Im} \left\{ L_2 - \frac{\Phi(L_2 L_0 - L_1^2)}{1 - \Phi L_0} \right\} \right\}, \quad (4.104a)$$

где

$$\Phi = \frac{4\pi e^2}{q^2} \quad (4.104b)$$

и где

$$\hbar K_f = \sum_{\mathbf{k}} B' [n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \frac{1}{\omega + i0^+ + \omega(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k} + \mathbf{q})}, \quad (4.104\text{в})$$

$$\hbar L_f = \sum_{\mathbf{k}} A' [n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})] \frac{1}{\omega + i0^+ + \omega(\mathbf{k}) - \omega(\mathbf{k} + \mathbf{q})}. \quad (4.104\text{г})$$

В приближении (4.103) имеем

$$\mathbf{A} = A\mathbf{I}, \quad (4.105\text{а})$$

$$B = -A = -\frac{P^2}{8mD}, \quad (4.105\text{б})$$

$$K_2 = L_2. \quad (4.105\text{в})$$

Используем (4.104в) для случая $T = 0$. Пусть \mathbf{k}_f — волновой вектор на поверхности Ферми. Множитель $[n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})]$ указывает на то, что $\mathbf{k} + \mathbf{q}$ может иметь значения от \mathbf{k}_f до $\mathbf{k}_f + \mathbf{q}$. В связи с этим определим безразмерную переменную u , $0 < u \leq 1$ так, чтобы $\mathbf{k} + \mathbf{q} = \mathbf{k}_f + u\mathbf{q}$. Пусть θ будет угол между \mathbf{k}_f и \mathbf{q} . Тогда выражение (4.104 г) примет вид

$$\hbar L_f = \frac{1}{4\pi^3} \int_{\theta=0}^{\pi} \int_0^1 du d\cos\theta \frac{2\pi k_f^2 q \cos\theta}{(qv_f \cos\theta - \omega - i0^+)} \left(\frac{P^2}{3mD}\right)^l. \quad (4.106)$$

Если предположить конфигурацию рассеяния назад, при которой $\mathbf{k}_1 = \mathbf{q}/2$, то

$$D = (E_{30} + \eta E_f - \hbar\omega_1) + \hbar qv_f \cos\theta \left(\eta u - \frac{m_e}{2m_h}\right). \quad (4.107)$$

Теперь $P^2/3m$ порядка E_g . В сильно резонансных условиях величина $(P^2/3mD)$ будет большой и будет быстро меняться как функция u и θ . Для члена вида $(\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2$ флуктуация $\langle (D^{-1} - \langle D^{-1} \rangle)^2 \rangle$, вероятно, будет определяться как $\langle D^{-2} \rangle$, давая при этом почти такой же большой вклад, как и вклад от члена $|\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2|^2$, обусловленного резонансно усиленными флуктуациями спиновой плотности.

4.4.5. Распределения электронов по скоростям

При комнатной температуре в случае кристалла GaAs с малой концентрацией электронов ($\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$) $q \gg q_s$ и флуктуации плотности заряда не экранированы. Доминирующий член в формуле для эффективности рассеяния, определенный выражением (4.104), равен

$$\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} = -\frac{r_0^2 \hbar}{\pi} \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right)^2 (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2)^2 (n_\omega + 1) \text{Im} \{L_2\}. \quad (4.108\text{а})$$

Если пренебречь зависимостью A от волнового вектора k , то получим

$$-(1 + n_\omega) \operatorname{Im} \{L_2\} = -A^2 (1 + n_\omega) \operatorname{Im} \{F\}. \quad (4.108\text{б})$$

Для распределения Максвелла [4.70] имеем

$$-(1 + n_\omega) L_2 = \frac{A^2}{\omega} \int \frac{(\mathbf{k} \cdot \mathbf{q})/m_e}{\omega - (\mathbf{k} \cdot \mathbf{q})/m_e} N(E) d^3k, \quad (4.108\text{в})$$

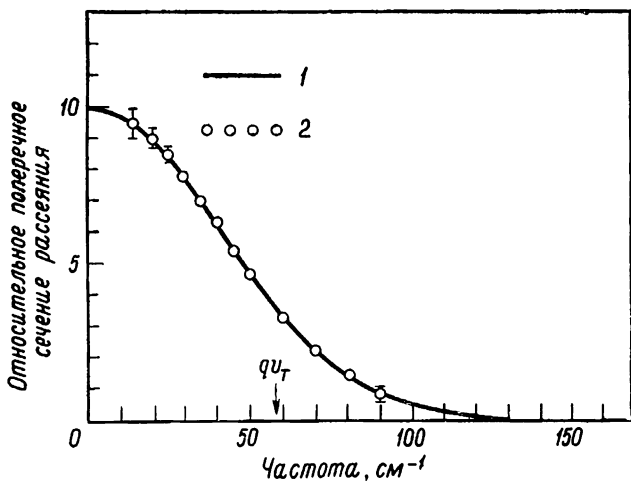
где $N(E)$ — функция распределения Максвелла. И это приводит к следующему выражению:

$$-(1 + n_\omega) \operatorname{Im} \{L_2\} \sim \exp\left(-\frac{\omega^2}{q^2 v_T^2}\right), \quad (4.109)$$

с $v_T^2 = 2k_B T/m^*$.

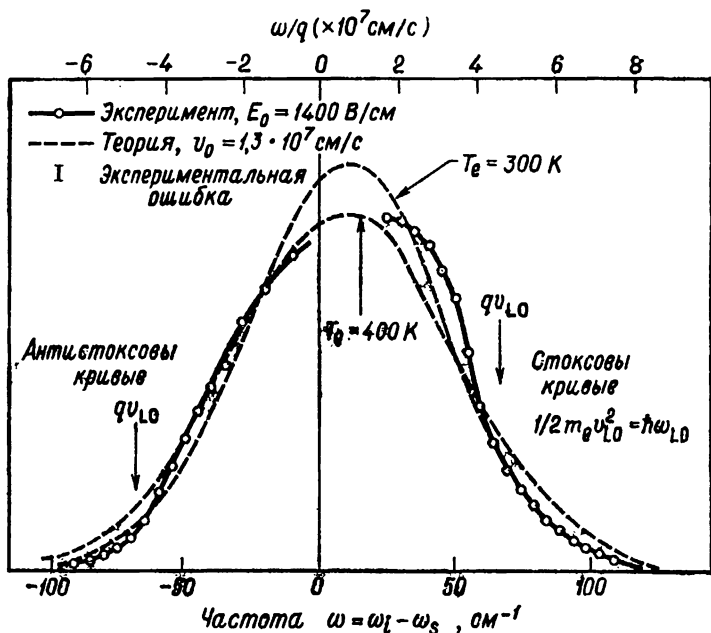
На фиг. 4.13 приведен спектр одночастичного рассеяния для n -GaAs, полученный при возбуждении излучением лазера с длиной волны 1,06 мкм [4.13]. Теоретическая кривая получена с учетом слабой, но не пренебрежимо малой зависимостью A от k .

Если A рассматривать как константу, эффективность рассеяния пропорциональна выражению (4.74), из которого видно, что спектр рассеяния представляет собой распределение электронов, имеющих скорость в направлении \mathbf{q} , равную ω/q . Для



Фиг. 4.13. Поляризованный спектр одночастичного рассеяния света для n -GaAs при комнатной температуре [4.13].

1 — теоретическая кривая (максвелловское распределение) получена по (4.108); 2 — экспериментальные данные $n = 3 \cdot 10^{15}$ элктров/см³.



Фиг. 4.14. Спектр одночастичного рассеяния для n -GaAs при наличии внешнего электрического поля.

Рассеянный свет наблюдался под углом 90° относительно падающего. Пунктирные кривые рассчитаны по уравнениям (4.108) с использованием смещенной максвелловской функции распределения [4.13].

анизотропных кристаллов будет иметь место зависимость от направления q [4.72].

При наличии постоянного электрического поля E_0 функция распределения электронов по скоростям будет иметь свое среднее значение при дрейфовой скорости $v_0 = \mu E_0$, где μ — подвижность. На фиг. 4.14 представлены данные Мурадяна [4.73, 4.13] для такой системы. Теоретические кривые по существу являются гауссовыми, и для двух значений температуры электронов они смещены одна относительно другой, поскольку каждая из них имеет центр при $\omega = q v_0$. Соответствие недостаточно хорошее, и высказывалось предположение, что распределение электронов искажено, а также смещено. Отметим спад интенсивности при $\omega = \pm q \cdot v_{L0}$. В этой точке электроны обладают достаточной энергией, чтобы возбудить LO -фононы, и поэтому они значительно быстрее возвращаются в равновесное состояние.

Более подробное исследование рассеяния света «горячими» электронами оказалось бы ценным для понимания неравновесной плазмы в твердых телах [4.74—4.76].

Желательно также было бы экспериментально исследовать влияние различных процессов затухания на форму одночастичного спектра [4.6, 4.77]. Сильное затухание должно приводить электронную систему в «контролируемый столкновениями» режим. При этом функция отклика определяется из уравнений гидродинамики [4.1, 4.4, 4.75, 4.76]. При соответствующих условиях можно наблюдать «связанное с движением сужение» одночастичного спектра, подобно тому как это предполагалось для линии спонтанного комбинационного рассеяния с переворотом спина [4.78, 4.80].

4.5. Многокомпонентная плазма

Пока проведено мало экспериментальных работ по рассеянию света в полупроводниках, содержащих носители двух или более типов, но имеются очень интересные теоретические исследования, начавшиеся с работы Платцмана [4.81]. В этом разделе мы рассмотрим носители в многодолинных полупроводниках, таких, как *n*-Si, *n*-Ge или халькогениды свинца, в которых каждая компонента плазмы анизотропна, что приводит к новым особенностям в спектрах рассеяния света.

4.5.1. Вводные замечания

Рассмотрим электроны в *j*-й долине, для которой тензор обратной эффективной массы есть $m^{-1} \mu_j$. Пусть их оператор флуктуации плотности заряда равен ρ_{qj} . В рамках ПСФ индуцированный отклик $\langle \rho_{qj} \rangle$ к общему продольному возмущению, имеющему волновой вектор \mathbf{q} , описывается функцией $F_j(\mathbf{q}, \omega)$, являющейся обобщением функции $F(q, \omega)$, определенной в (4.8) [4.81]:

$$\hbar F_j(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{\mathbf{k}} \frac{n(\mathbf{k}) - n(\mathbf{k} + \mathbf{q})}{\omega + i0^+ + \omega^{(j)}(\mathbf{k}) - \omega^{(j)}(\mathbf{k} + \mathbf{q})}, \quad (4.110a)$$

где

$$\omega^{(j)}(\mathbf{k}) = \left(\frac{\hbar}{2m} \right) \mathbf{k} \cdot \mu_j \cdot \mathbf{k}. \quad (4.110b)$$

Функция F_j будет зависеть от ориентации волнового вектора \mathbf{q} относительно главных осей тензора μ_j .

Для процесса рассеяния света многокомпонентным газом свободных носителей механизмы взаимодействия те же, что и рассматривались в разд. 4.4. Теперь каждая из флуктуаций плотности заряда ρ_{qj} взаимодействует со светом отдельно

посредством следующего обобщения выражений (4.17) и (4.18):

$$\mathcal{H}'_0 = r_0 R_{12} A_1 A_2^\dagger \exp(-i\omega t) \sum_j \mu_j \rho_{qj} + \text{э. с.}, \quad (4.111)$$

где

$$\mu_j = \mathbf{e}_1 \cdot \boldsymbol{\mu}_j \cdot \mathbf{e}_2.$$

С изменением направления векторов поляризации \mathbf{e}_1 и \mathbf{e}_2 внешние поля «возбуждают» различные линейные комбинации ρ_{qj} . Важную роль играет деполяризованное рассеяние $\mathbf{e}_1 \perp \mathbf{e}_2$, которое вызвано только относительными флуктуациями типа $(\rho_{qi} - \rho_{qj})$, в то время как общая флуктуация плотности

$$\rho_q = \sum_j \rho_{qj} \quad (4.112)$$

остаётся невозбужденной, что можно видеть из следующей записи:

$$\sum_j \mu_j \rho_{qj} = \rho_q \mu_{\text{ср}} + \sum_{i < j} (\mu_i - \mu_j) (\rho_{qi} - \rho_{qj}), \quad (4.113)$$

где тензор $\mu_{\text{ср}}$ является усредненным значением μ_j по всем долинам. Тензор $\mu_{\text{ср}}$ будет иметь полную симметрию кристалла и для кубического кристалла будет кратен единичному тензору. Взаимодействия с флуктуацией ρ_q нет, в то время как взаимодействие, связанное с флуктуацией $(\rho_{qj} - \rho_{qi})$, напоминает ситуацию с механизмом флуктуации спиновой плотности. Согласно (4.83), это взаимодействие имеет вид $|\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2| (\rho_{q\uparrow} - \rho_{q\downarrow})$.

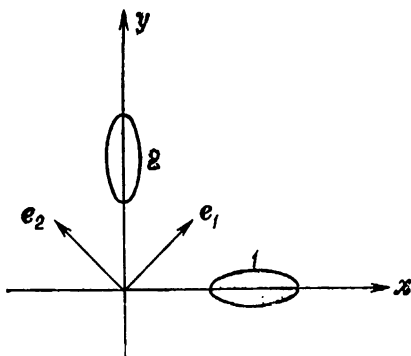
Если долина j имеет аксиальную симметрию относительно направления, представленного единичным вектором \mathbf{n}_j , с главными значениями μ , параллельными и перпендикулярными \mathbf{n}_j , обозначенными μ_{\parallel} и μ_{\perp} , то

$$\boldsymbol{\mu}_j = \mu_{\perp} \mathbf{I} + (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) \mathbf{n}_j \mathbf{n}_j, \quad (4.114)$$

и для кубического кристалла

$$\begin{aligned} \sum_j \mu_j \rho_{qj} = & \rho_q (\mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{e}_2) (\mu_{\parallel} + 2\mu_{\perp}) / 3 + \\ & + (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) \sum_{i < j} [(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{e}_1)(\mathbf{n}_i \cdot \mathbf{e}_2) - (\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{e}_1)(\mathbf{n}_j \cdot \mathbf{e}_2)] (\rho_{qi} - \rho_{qj}). \end{aligned} \quad (4.115)$$

Второй член в выражении (4.115) в дальнейшем можно переписать, используя данные симметрии, и тогда останутся только те линейные комбинации флуктуации $(\rho_{qi} - \rho_{qj})$, которые принадлежат неприводимым представлениям, получаемым в результате понижения ранга тензоров $(\mathbf{n}_i \mathbf{n}_i - \mathbf{n}_j \mathbf{n}_j)$, сумма диагональных элементов которых равна нулю.



Фиг. 4.15. Конфигурация деполаризованного рассеяния света для электронов в двух долинах, вытянутых вдоль взаимно перпендикулярных осей.

В качестве примера рассмотрим применение выражения (4.115) для случая двух долин, приведенных на фиг. 4.15. Имеем

$$\sum \mu_j \rho_{qj} = (\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) (\rho_{q2} - \rho_{q1}) / 2. \quad (4.116)$$

Фиг. 4.15 и выражение (4.116) также применимы для плоскости xy кубического кристалла с тремя долинами, вытянутыми вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Рассматриваемое представление тензора есть одна компонента E -симметрии, которая преобразуется как $(x^2 - y^2)$. Другое представление тензора, след которого равен нулю, для кубического кристалла есть T_2 с тензорными представлениями, преобразующимися как $(xy, yz$ и $zx)$. В этом случае взаимодействие с долинами, вытянутыми вдоль направлений $\langle 100 \rangle$, отсутствует. Однако будет иметь место рассеяние света, обусловленное механизмом флуктуации спиновой плотности, описываемое произведением $(\mathbf{e}_1 \times \mathbf{e}_2) \langle \alpha | \sigma_q | \beta \rangle$ в выражении (4.80). Таким образом, для E -конфигурации рассеяние связано как с флуктуациями спиновой плотности, так и с «междолинными флуктуациями»¹⁾, в то время как для T_2 -конфигурации рассеяние обусловлено только флуктуацией спиновой плотности.

Ситуация прямо противоположна для долин, вытянутых вдоль направлений $\langle 100 \rangle$ в кубических кристаллах. В этом слу-

¹⁾ Весьма заманчиво использовать термин «междолинный переход» [4.75] или «междолинная флуктуация» для описания отклика, индуцированного оператором $(\rho_{qi} - \rho_{qj})$. Оператор ρ_{qi} вызывает флуктуацию плотности электронов с волновым вектором \mathbf{q} в i -й долине; этот оператор не меняет числа электронов в этой долине. Следовательно, оператор $(\rho_{qi} - \rho_{qj})$ не вызывает перераспределения электронов между долинами i и j ; она вызывает флуктуации плотности противоположного знака в этих долинах. В этом смысле мы и используем термин «междолинная флуктуация».

чае тензор $(n_i n_j - n_i n_j)$ принадлежит представлению T_2 , и для T_2 -конфигурации рассеяние света обусловлено флуктуацией спиновой плотности и междолинной флуктуацией, тогда как для E -конфигурации оно обусловлено только флуктуацией спиновой плотности.

4.5.2. Теория

Платцман [4.81] вывел соответствующие теоретические формулы для рассеяния света флуктуациями плотности электронов в многодолинных полупроводниках. Он рассчитал также кривые для поперечного сечения рассеяния $(d^2\sigma/d\omega d\Omega)$ для случая двух эллипсоидов, как это показано на фиг. 4.15, а также рассмотрел условия наблюдения «акустических плазмонов» (см. ниже). В дальнейшем эти вопросы обсуждались Платцманом и Вольфом в [4.1]. Цоар и Фу [4.82] рассчитали теоретические спектры для случая четырех долин, вытянутых вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, и для различных комбинаций векторов e_1 и e_2 . Они использовали параметры для кристалла РbТе.

Далее Фу и Цоар [4.83] рассмотрели механизм рассеяния, обусловленный флуктуацией спиновой плотности для каждой долины. Они отметили, что для E -конфигурации $[e_1 \parallel (110), e_2 \parallel (\bar{1}10)]$ рассеяние обусловлено только флуктуацией спиновой плотности. Расчет проводился для прямозонного полупроводника РbТе, в котором и минимум зоны проводимости, и максимум валентной зоны находятся на краю зоны Бриллюэна вдоль направлений $\langle 111 \rangle$. Они использовали множители A и B [уравнения (4.80) и (4.89)], определенные соответственно для такой структуры зон численным расчетом в работе Яха [4.84, 4.85]. Эти множители нельзя использовать для Ge, хотя в обоих случаях эллипсоиды вытянуты вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, поскольку в остальном структура зон и главным образом спин-орбитальные взаимодействия сильно отличаются.

Результаты Платцмана для рассеяния света, обусловленного флуктуацией плотности заряда, в принятых нами обозначениях имеют вид [4.81]

$$\frac{d^2R}{d\omega d\Omega} = \frac{r_0^2 \hbar}{\pi} R_{12}^2 (1 + n_\omega) \text{Im} \left[\sum_{ij} \left(\mu_i^2 F_i \delta_{ij} + \Phi \mu_i \mu_j \frac{F_i F_j}{\epsilon} \right) \right], \quad (4.117a)$$

где $\Phi = 4\pi e^2/q^2$ и диэлектрическая постоянная теперь определяется следующим образом:

$$\epsilon = 1 - \Phi \sum_l F_l. \quad (4.117b)$$

Член в квадратных скобках можно записать как

$$[\] = \left[\sum_i \mu_i^2 F_i - \Phi \sum_{i < j} (\mu_i - \mu_j)^2 F_i F_j \right] \frac{1}{e}. \quad (4.118)$$

В пределе $q \rightarrow 0$ имеем

$$[\] = \frac{\sum_{i < j} (\mu_i - \mu_j)^2 F_i F_j}{\sum_i F_i}. \quad (4.119)$$

Выражение (4.119) показывает, что только анизотропная часть, $(\mu_{\parallel} - \mu_{\perp}) \mathbf{n}_j \mathbf{n}_j$, тензора μ_j дает вклад в неэкранированное поперечное сечение рассеяния.

Часто удается так выбрать направление волнового вектора \mathbf{q} , чтобы все функции $F_j(\mathbf{q}, \omega)$ были равны между собой. Это случай, когда $\mathbf{q} \parallel (100)$ для долин, вытянутых вдоль направлений $\langle 111 \rangle$, или $\mathbf{q} \parallel (111)$ для долин, вытянутых вдоль направлений $\langle 100 \rangle$. Тогда из выражений (4.117а) и (4.119) получаем

$$\frac{d^2 R}{d\omega d\Omega} = -\frac{r_0^2 \hbar}{\pi} R_{12}^2 (1 + n_{\omega}) \sum_{i < j} (\mu_i - \mu_j)^2 \text{Im} \left\{ \frac{F_i(\mathbf{q}, \omega)}{r} \right\}, \quad (4.120)$$

где r — число долин. Выражение (4.120) равно неэкранированной эффективности рассеяния от одной долины, умноженной на коэффициент $\sum_{i < j} (\mu_i - \mu_j)^2 / r$.

В пределе высоких температур, когда справедливо (4.99), уравнение (4.120) дает поперечное сечение для одного электрона, которое с точностью до множителя порядка единицы равно поперечному сечению рассеяния, обусловленному переходом между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, и определяемому выражением (4.35). Из рассмотрения выражений (4.81), (4.82а) и (4.84) видно, что вблизи резонанса механизмы флуктуации спиновой плотности и флуктуации плотности электронов (4.120) могут дать сравнимые значения поперечного сечения. Вдали от резонанса выражение (4.120) содержит множитель $R_{12}^2 = E_g^4 (E_g^2 - \hbar^2 \omega_1^2)^{-2}$, который стремится к единице, в то время как аналогичный множитель в (4.81) для механизма флуктуации спиновой плотности стремится к $(\hbar \omega_1 \Delta_0 / E_g^2)^2$ для $\Delta_0 \ll E_g$ и к $(\hbar \omega_1 / E_g)^2$ для $\Delta_0 \gg E_g$ [см. (4.88)]. Это означает, что для объемного рассеяния в полупроводниках с непрямым краем поглощения, когда $\hbar \omega_1$ должно быть меньше ширины запрещенной зоны для непрямого края, $\hbar \omega_1$ обычно будет удовлетворять неравенству $(\hbar \omega_1)^2 \ll E_g^2$, где E_g — ширина запрещенной зоны для прямого края. В этом случае

рассеяние, вызываемое флуктуацией междолинной плотности заряда, будет значительно сильнее, чем рассеяние, обусловленное флуктуацией спиновой плотности.

Платцман [4.81] показал, что функция отклика для j -й долины $F_j(\mathbf{q}, \omega)$ может быть связана с изотропной функцией отклика $F(\mathbf{q}, \omega)$, определенной выражением (4.8) и вычисляемой для того же числа электронов с использованием эффективной массы свободного электрона m . Для долин с аксиальной симметрией результаты Платцмана имеют вид

$$F_j(\mathbf{q}, \omega) = \frac{F(\mathbf{q}^j, \omega)}{\mu_{\perp} \mu_{\parallel}^{1/2}}, \quad (4.121a)$$

где

$$\mathbf{q}^{(j)} = \mu_{\perp}^{1/2} \mathbf{q}_{\perp}^{(j)} + \mu_{\parallel}^{1/2} \mathbf{q}_{\parallel}^{(j)}. \quad (4.121б)$$

Здесь

$$\mathbf{q}_{\parallel}^{(j)} = (\mathbf{q} \cdot \mathbf{n}_j) \mathbf{n}_j \quad (4.121в)$$

и

$$\mathbf{q}_{\perp}^{(j)} = \mathbf{q} - \mathbf{q}_{\parallel}^{(j)},$$

т. е. \mathbf{q}_{\parallel} и \mathbf{q}_{\perp} — компоненты волнового вектора \mathbf{q} , параллельные и перпендикулярные оси долины.

4.5.3. Акустические плазмоны

Мы видели, что общее выражение (4.119) упрощается, когда все функции F_j одинаковы. Чрезвычайно интересен другой случай, когда функции F_j различаются, насколько это возможно. Такая ситуация может иметь место, когда долины сильно анизотропны, так что $\mu_{\perp} \gg \mu_{\parallel}$, и если направление волнового вектора \mathbf{q} можно выбрать таким образом, что для одних долин отношение $|\mathbf{q}^{(j)}|/q$ — наибольшее, а для других долин это отношение — наименьшее из возможных. Тогда имеются частоты, для которых [4.81]

$$\text{Re} \{ \epsilon(\mathbf{q}, \omega_a) \} = 1 + \left(\frac{4\pi e^2}{q^2} \right) \text{Re} \left\{ \sum_j F_j(\mathbf{q}, \omega_a) \right\} = 0, \quad (4.122a)$$

а

$$\text{Im}(\epsilon) \ll 1. \quad (4.122б)$$

Моду, удовлетворяющую (4.122), можно назвать «акустическим плазмоном». Сначала рассмотрим такую коллективную моду для очень простого случая.

Исследуем двухкомпонентную плазму, образованную легкими носителями с плазменной частотой ω_p и тяжелыми носителями с плазменной частотой Ω_p . Будем рассматривать случай

малых значений q и частотный диапазон, где [4.86]

$$q^2 v_h^2 \ll \omega^2 \ll q^2 v_l^2. \quad (4.123)$$

Здесь v_l и v_h — среднеквадратичные значения фермиевских скоростей для легких и тяжелых носителей. Тогда комплексную диэлектрическую постоянную можно записать как [4.1]

$$\epsilon = \epsilon_r + i\epsilon_i, \quad (4.124a)$$

где

$$\epsilon_r = 1 + \frac{q_s^2}{q^2} - \frac{\Omega_p^2}{\omega^2} \quad (4.124b)$$

и

$$\epsilon_i \ll 1.$$

Здесь $q_s^2 = 3\omega_p^2/v_l^2$ — параметр экранирования для легких носителей. Частота акустического плазмона удовлетворяет условию $\text{Re}\{\epsilon\} = 0$, или (для $q \ll q_s$)

$$\omega_a^2 = \frac{\Omega_p^2 q^2}{q_s^2} = \Omega_p^2 v_l^2 \frac{q^2}{3\omega_p^2}, \quad (4.125)$$

где ω_a^2 должна также удовлетворять условию (4.123).

Если заряды носителей имеют противоположные знаки, то обе компоненты колеблются в фазе друг с другом, и заряды легких носителей почти полностью экранируют электрическое поле, обусловленное зарядами тяжелых носителей. Таким образом, «акустические плазмоны» названы по аналогии с акустическими фононами. Если компоненты плазмы имеют одинаковые заряды, то они будут колебаться в противофазе друг с другом и будут почти полностью экранированы.

Формула Платцмана [4.81], приведенная в (4.117) или (4.118), автоматически предусматривает наличие акустических плазмонов. Если выполняются условия (4.122a) и (4.122b), то функция ϵ^{-1} имеет полюс, и поперечное сечение рассеяния сильно возрастает по сравнению с поперечным сечением, определяемым формулой типа (4.120).

Практически трудно будет удовлетворить для ω_a неравенству типа (4.123) в случае многокомпонентной электронной плазмы в твердых телах. Обычно мы можем предположить, что значение $\text{Im}\{\epsilon\}$ достаточно велико, чтобы вызвать существенное затухание Ландау для акустического плазмона, т. е. распад плазмона на одночастичные возбуждения.

Известно, что затухание можно уменьшить и увеличить поперечное сечение, если приложить постоянное электрическое поле, чтобы придать носителям дрейфовую скорость v_0 . Это об-

условлено тем, что часть энергии дрейфующих носителей будет передаваться плазменной волне [4.86]; это и было подтверждено расчетами Платцмана [4.81] для вырожденной двухкомпонентной плазмы. Он показал, что расчетная кривая поперечного сечения имеет связанный с акустическим плазмоном пик при $\omega \sim \omega_{\text{ср}}$, где $v_{\text{т}}$ — фермиевская скорость тяжелых носителей. Этот пик сильно возрастает с увеличением скорости дрейфа, что предвещает о начале так называемой «двухпоточковой неустойчивости», при которой акустическая волна нарастает по времени, получая энергию от постоянного электрического поля [4.86].

4.5.4. Переход металл — полупроводник

В полупроводниках при увеличении концентрации, например, доноров волновые функции отдельных соседних доноров начинают перекрываться и донорные уровни неоднородно уширяются. В многодолинных полупроводниках *n*-типа это приводит к уширению линий комбинационного рассеяния света, обусловленных переходами между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием. При достаточно высокой концентрации доноров n_m происходит «переход Мотта», при котором основное состояние донора расширяется в проводящую примесную зону и полупроводник становится металлом [4.87]. Проводимость примесной зоны характеризуется средней длиной свободного пробега электрона, равной по порядку величины расстоянию между донорными центрами [4.87]. По мере дальнейшего увеличения концентрации примесная зона переходит в зону проводимости. В предыдущем разделе мы рассмотрели рассеяние света многокомпонентной плазмой, образованной сравнительно свободными электронами.

Спектр, приведенный на фиг. 4.11 [4.29] для *n*-SiC, иллюстрирует рассеяние света образцом, легированным до уровня, при котором образуется примесная зона. Три E_2 -линии при 13, 60 и 62 мэВ, связанные с рассеянием света, которое обусловлено переходами между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, для слабелегированного образца (фиг. 4.7) расширяются в континуум. Для определения уровня концентрации, при которой еще происходит переход между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, в металлическом состоянии, и для изучения того, как спектр, связанный с рассеянием света, обусловленным переходом между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием, трансформируется в спектр, характерный для многокомпонентной плазмы, недавно были выполнены исследования на *n*-Ge [4.88] и *n*-Si [4.89].

4.6. Заключительные замечания

4.6.1. Имеющиеся сведения и возможные направления развития исследований в будущем

Механизмы рассеяния света электронными возбуждениями, которые обсуждались в этом обзоре, в основном хорошо понятны. Обычно сущность самих возбуждений не является вопросом, хотя это и несправедливо для акцепторных переходов между связанными состояниями и для континуума наблюдаемого в металлическом SiC, Ge и Si.

В дальнейших работах в этой области особое внимание должно уделяться исследованию формы и ширины различных спектральных линий. Необходимы более подробные сведения о влиянии столкновений на форму линий плазменных и связанных плазмон-фононных мод и на форму спектров одночастичного рассеяния. Это особенно справедливо для области концентраций, при которых образуется примесная зона, когда одноэлектронные собственные состояния недостаточно хорошо описываются блоховскими функциями и, в частности, имеют место переходы, индуцированные столкновениями.

Необходимо выполнить еще много экспериментов по неравновесной плазме. Дальнейшего изучения заслуживает многокомпонентная плазма, и необходимы также усилия для создания плазменных неустойчивостей и изучение их с помощью рассеяния света.

4.6.2. Замечания о рассеянии света с переворотом спина

Мы намеренно исключили из рассмотрения рассеяние электронными возбуждениями в магнитном поле. Эта тема имеет важное значение и достаточно сложна, чтобы ее рассматривать просто как часть такого обзора. Спонтанное комбинационное рассеяние, обусловленное переворотом спина в магнитном поле, — одно из этих важных не включенных в рассмотрение процессов, поскольку оно привело к изобретению лазера, основанного на эффекте комбинационного рассеяния света с переворотом спина. Обсуждение этого процесса потребовало бы рассмотрения новых разделов физики твердого тела.

В гл. 7 Шен кратко обсуждает спонтанное комбинационное рассеяние света с переворотом спина и дает несколько основных ссылок. К этим ссылкам можно добавить две обзорные статьи Лэкса [4.90] и Патела [4.91], опубликованные в трудах недавно прошедших конференций. Следует отметить также исследования процесса рассеяния света с переворотом спина в полупроводниковых соединениях $A^{II}B^{VI}$, выполненные Томасом и Хопфилдом [4.92], Флэри и Скоттом [4.93], Скоттом и Даменом [4.94];

Скоттом и др. [4.95], а также Холлисом и др. [4.96], с использованием лазеров, длины волн излучения которых находятся в видимой области спектра.

Благодарности

Автор выражает благодарность М. Алтарелли за ряд полезных обсуждений. Данная работа выполнена при поддержке Национальной организации содействия развитию науки и Агентства по развитию научно-исследовательских работ (США).

Литература

- 4.1. Platzman P. M., Wolff P. A., *Waves and Interactions in Solid State Plasmas*, Academic Press, New York, 1973. (Имеется перевод: Ф. Платцман, П. Вольф, Волны и взаимодействия в плазме твердого тела, изд-во «Мир», 1975.)
- 4.2. Platzman P. M., Tzoar N., *Phys. Rev.*, **136**, A11 (1964).
- 4.3. Pines D., *Elementary Excitations in Solids*, Benjamin, New York, 1963. (Имеется перевод: Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, изд-во «Мир», 1965.)
- 4.4. Pines D., Nozieres P., *The Theory of Quantum Liquids*, W. A. Benjamin, New York, 1966. (Имеется перевод: Д. Пайнс, Ф. Нозьер, Теория квантовых жидкостей, изд-во «Мир», 1967.)
- 4.5. Wolff P. A., в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. by G. B. Wright, Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1968, p. 273.
- 4.6. Mermin N. D., *Phys. Rev.*, **B1**, 2362 (1970).
- 4.7. Wolff P. A., *Phys. Rev. Letters*, **16**, 225 (1966).
- 4.8. Jha S. S., *Nuovo Cimento*, **58**, B, 331 (1969).
- 4.9. Blum F. A., *Phys. Rev.*, **B1**, 1125 (1970).
- 4.10. Mooradian A., McWhorter A. L., *Phys. Rev. Letters*, **19**, 849 (1967).
- 4.11. Mooradian A., McWhorter A. L., в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. by G. B. Wright, Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1968, p. 297.
- 4.12. Mooradian A., в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. G. B. Wright, Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1968, p. 285.
- 4.13. Mooradian A., в книге: *Laser Handbook*, ed. by F. T. Arecchi and E. O. Schulz-duBois, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1972, v. 11, p. 1309.
- 4.14. Varga B. B., *Phys. Rev.*, **137**, A1896 (1965).
- 4.15. Mooradian A., Wright G. B., *Phys. Rev. Letters*, **16**, 999 (1966).
- 4.16. Burstein E., Pinczuk A., Iwasa S., *Phys. Rev.*, **157**, 611 (1967).
- 4.17. Loudon R., *Advan. Phys.*, **13**, 423 (1964).
- 4.18. Klein M. V., Ganguly B. N., Colwell P. J., *Phys. Rev.*, **B6**, 2380 (1972).
- 4.19. Hon D. T., Faust W. L., *Appl. Phys.*, **1**, 241 (1973).
- 4.20. Blum F. A., Mooradian A., в книге: *Proc. 10th Intern. Conf. Physics of Semiconductors*, ed. by S. P. Keller, J. C. Hensel and F. Stern, USAEC Division of Technical Information Extension, Oak Ridge, Tenn., 1970, p. 755.
- 4.21. Faust W. L., Henry C. H., *Phys. Rev. Letters*, **17**, 1265 (1966).
- 4.22. Scott J. F., Damen T. C., Shah J., *Opt. Commun.*, **3**, 384 (1971).
- 4.23. Burstein E., Ushioda S., Pinczuk J. F., Scott J. F., в книге: *Light Scattering Spectra of Solids*, ed. by G. B. Wright, Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1969, p. 43.

- 4.24. *Scott J. F., Damen T. C., Ruvalds J., Zawadowski A.*, Phys. Rev., B3, 1295 (1971).
- 4.25. *Patel C. K., Slusher R. E.*, Phys. Rev., 167, 413 (1968).
- 4.26. *Fisher P., Ramdas A. K.*, в книге: Physics of the Solid State, ed. by S. Balakrishna, M. Krishnamurthi, and B. Ramachandra Rao, Academic Press, New York, 1969, p. 149.
- 4.27. *Chandrasekhar H. R., Fisher P., Ramdas A. K., Rodriguez S.*, Phys. Rev., B8, 3836 (1973).
- 4.28. *Wright G. B., Mooradian A.*, Phys. Rev. Letters, 18, 608 (1967).
- 4.29. *Colwell P. J., Klein M. V.*, Phys. Rev., B6, 498 (1972).
- 4.30. *Henry C. H., Hopfield J. J., Luther L. C.*, Phys. Rev. Letters, 17, 1178 (1966).
- 4.31. *Manchon D. D., Jr., Dean P. J.*, Proc. 10th Intern. Conf. Physics of Semiconductors ed. by S. P. Keller, J. C. Hensel, and F. Stern. USAEC Division of Technical Information Extension, Oak Ridge, Tenn., 1970, p. 760.
- 4.32. *Мурадян А., Райт Дж.*, Труды IX Международной конференции по физике полупроводников, изд-во «Наука», 1969, т. 11, стр. 1076.
- 4.33. *Cherlow J. M., Aggarwal R. L., Lax B.*, Phys. Rev., B7, 4547 (1973); Erratum Phys. Rev., B9, 3633 (1974).
- 4.34. *Wright G. B., Mooradian A.*, Bull. Am. Phys. Soc., 13, 479 (1968).
- 4.35. *Doehler J., Colwell P. J., Solin S. A.*, Phys. Rev., B9, 636 (1974).
- 4.36. *Colwell P. J., Doehler J., Solin S. A.*, Bull. Am. Phys. Soc., 19, 226 (1974).
- 4.37. *Zwerdling S., Button K. J., Lax B., Roth L. M.*, Phys. Rev. Letters, 4, 173 (1960).
- 4.38. *Onton A., Fisher P., Ramdas A. K.*, Phys. Rev., 163, 686 (1967).
- 4.39. *Cardona M., Shaklee K. L., Pollak F. H.*, Phys. Rev., 154, 696 (1967).
- 4.40. *Dean P. J., Schönherr E. G., Zetterstrom R. B.*, J. Appl. Phys., 41, 3475 (1970).
- 4.41. *Sze S. M., Irwin J. C.*, Solid State Electron., 11, 599 (1968).
- 4.42. *Patrick L.*, Phys. Rev., B5, 2198 (1972).
- 4.43. *Dean P. J., Hartman R. L.*, Phys. Rev., B5, 4911 (1972).
- 4.44. *Henry C. H., Nassau K.*, Phys. Rev., B2, 997 (1970).
- 4.45. *Kohn W.*, в книге: Solid State Physics, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1957, v. 5, p. 257.
- 4.46. *Dresselhaus G., Kip A. F., Kittel C.*, Phys. Rev., 98, 368 (1955).
- 4.47. *Schechter D.*, J. Phys. Chem. Sol., 23, 237 (1962).
- 4.48. *Hensel J. C., Feher G.*, Phys. Rev., 129, 1041 (1963).
- 4.49. *Levinger B. W., Frankl D. R.*, J. Phys. Chem. Sol., 20, 281 (1961).
- 4.50. *Mendelson K. S., James H. M.*, J. Phys. Chem. Sol., 25, 729 (1964).
- 4.51. *Mendelson K. S., Schutz D. R.*, Phys. Stat. Sol., 31, 59 (1969).
- 4.52. *Baldereschi A., Lipari N.*, Phys. Rev., B8, 2697 (1973).
- 4.53. *Morgan T. N.*, Phys. Rev. Letters, 24, 887 (1970).
- 4.54. *Nitzan A.*, Mol. Phys., 27, 65 (1974).
- 4.55. *Fano U.*, Phys. Rev., 124, 1866 (1961).
- 4.56. *Cerdeira F., Fjeldly T. A., Cardona M.*, Phys. Rev., B8, 4734 (1973).
- 4.57. *Beserman R., Jouanne M., Balkanski M.*, в книге: Proc. 11th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Warsaw, 1972; PWN-Polish Scientific, Warsaw, 1972, p. 1181.
- 4.58. *Cerdeira F., Fjeldly T. A., Cardona M.*, Sol. State Commun., 13, 325 (1973).
- 4.59. *Mills D. L., Wallis R. F., Burstein E.*, в книге: Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski, Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 107.
- 4.60. *Wright G. B., Balkanski M.*, Mat. Res. Bull., 6, 1097 (1971).
- 4.61. *Cerdeira F., Fjeldly T. A., Cardona M.*, Phys. Rev., B9, 4344 (1974).
- 4.62. *Dean P. J., Manchon D. D., Hopfield J. J.*, Phys. Rev. Letters, 25, 1027 (1970).
- 4.63. *Левинсон И. Б., Рашба Э. И.*, Rep. Progr. Phys., 36, 1499 (1973).

- 4.64. *Hopfield J. J.*, частное сообщение.
- 4.65. *Barker A. S., Jr.*, Phys. Rev., B7, 2507 (1973).
- 4.66. *Hamilton D. C., McWhorter A. L.*, в книге: Light Scattering Spectra of Solids, ed. by G. B. Wright, Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1969, p. 309.
- 4.67. *Yafet Y.*, Phys. Rev., 152, 858 (1966).
- 4.68. *Kane E. O.*, J. Phys. Chem. Sol., 1, 249 (1957).
- 4.69. *Wherrett B. S., Harper P. G.*, Phys. Rev., 183, 692 (1969).
- 4.70. *Wolff P. A.*, Phys. Rev., 171, 436 (1968).
- 4.71. *Pinczuk A., Brillson L., Burstein E., Anastassakis E.*, Phys. Rev. Letters, 27, 317 (1971).
- 4.72. *Healey D., McLean T. P.*, Phys. Letters, 29A, 607 (1969).
- 4.73. *Mooradian A., McWhorter A. L.*, в книге: Proc. 10th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, ed. by S. P. Keller, J. C. Hensel, and F. Stern USAEC, Oak Ridge, Tenn., 1970, p. 380.
- 4.74. *Томчук П. М., Шендеровский В. А.*, ЖЭТФ, 62, 1131 (1972).
- 4.75. *Ганцевич С. В., Гуревич В. Л., Каган В. Д., Катилюс Р.*, в книге: Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1971, p. 94.
- 4.76. *Ганцевич С. В., Гуревич В. Л., Катилюс Р.*, ЖЭТФ, 57, 503 (1969).
- 4.77. *Liu S. H.*, Ann. Phys., 59, 165 (1970).
- 4.78. *Davies R. W., Blum F. A.*, Phys. Rev., B3, 3321 (1971).
- 4.79. *Davies R. W.*, Phys. Rev., B7, 3731 (1973).
- 4.80. *Yuen S. Y., Wolff P. A., Lax B.*, Phys. Rev., B9, 3394 (1974).
- 4.81. *Platzman P. M.*, Phys. Rev., 139A, 379 (1965).
- 4.82. *Tzoar N., Foo E. N.*, в книге: Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1971, p. 119.
- 4.83. *Foo E. N., Tzoar H.*, Phys. Rev., B6, 4553 (1972).
- 4.84. *Jha S. S.*, Phys. Rev., 179, 764 (1969).
- 4.85. *Jha S. S.*, Phys. Rev., 182, 815 (1969).
- 4.86. *Pines D., Schrieffer J. R.*, Phys. Rev., 124, 1387 (1961).
- 4.87. *Mott N. F.*, Adv. Phys., 21, 785 (1971).
- 4.88. *Doehler J., Colwell P. J., Solin S. A.*, Phys. Rev. Letters, 34, 584 (1975).
- 4.89. *Jain K., Klein M. V.*, в печати.
- 4.90. *Lax B.*, в книге: Proc. 11th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Warsaw, Elsevier, Amsterdam, 1972, p. 1115.
- 4.91. *Patel C. K. N.*, в книге: Fundamental and Applied Laser Physics, ed. by M. S. Feld, A. Javan, and N. A. Kurnit, Wiley, New York, 1973.
- 4.92. *Thomas D. G., Hopfield J. J.*, Phys. Rev., 175, 1021 (1968).
- 4.93. *Fleury P. A., Scott J. F.*, Phys. Rev., B3, 1979 (1971).
- 4.94. *Scott J. F., Damen T. C.*, Phys. Rev. Letters, 29, 107 (1972).
- 4.95. *Scott J. F., Damen T. C., Fleury P. A.*, Phys. Rev., B6, 3856 (1972).
- 4.96. *Hollis R. L., Ryan J. F., Toms D. J., Scott J. F.*, Phys. Rev. Letters, 31, 1004 (1973).

5. Комбинационное рассеяние света в аморфных полупроводниках

М. Х. Бродский¹⁾

Многие исследования по комбинационному рассеянию света в кристаллах посвящены разрешенным однофононным процессам. При изучении аморфных материалов большой интерес представляет нарушение правил отбора и наличие широкого разнообразия разрешенных процессов рассеяния. Поскольку в аморфных материалах отсутствует строго определенный импульс возбуждений, в этом случае с помощью комбинационного рассеяния света можно получить большую информацию о колебательных спектрах, чем в кристаллах. В этой главе мы рассмотрим экспериментальные и теоретические результаты, полученные для типичных элементарных и сложных аморфных полупроводников, а также обсудим вопрос о том, как эти результаты могут быть использованы при изучении колебательных уровней и структуры аморфных веществ. Данные по структуре, полученные с помощью комбинационного рассеяния света, дополняют информацию, получаемую с помощью традиционных методов структурного анализа посредством дифракции рентгеновских лучей, электронов и нейтронов.

Аморфное состояние вещества [5.1, 5.2] можно характеризовать отсутствием ряда свойств, присущих кристаллам. Оно не является формой материи с дальним порядком; оно не имеет больших областей, в которых атомы расположены в периодической структуре; в нем нет кристаллических областей такой величины, чтобы можно было получить брегговские дифракционные полосы или пятна. Часто в научной литературе, так же как и в настоящей главе, попеременно используются термины «аморфный», «некристаллический», «стеклообразный». Стеклообразное состояние обладает некоторыми характеристиками, которые не установлены для многих аморфных полупроводников, такими, например, как температура перехода в стеклообразное состояние. Мы не будем проводить подобных тонких различий. Термин «неупорядоченный» является более общим, чем «аморфный», и может относиться как к кристаллам, так и к стеклам.

¹⁾ Brodsky Marc H., IBM Thomas J. Watson Research Center, Yorktown, Heights, USA.

Кристаллические сплавы, например, могут быть неупорядоченными по отношению к расположению составляющих атомов в заданных решеточных узлах. Жидкости, конечно, представляют собой основной пример аморфного состояния, но мы не будем обсуждать жидких полупроводников, ограничиваясь краткими упоминаниями о них.

В основе определения «аморфный» лежит различие между дальним и ближним упорядочением. Простые аморфные материалы имеют близкое упорядочение на расстояниях от трех до четырех длин связи [5.1]. Более далекие корреляции наблюдаются только в кристаллах. По-видимому, не существует непрерывного изменения корреляционной длины от значений порядка расстояния между атомами до значений порядка размеров всего кристалла. Другими словами, имеется нижний предел размеров кристаллических областей (около 30—40 Å для кремния) и верхний предел корреляционной длины в аморфных полупроводниках (около 12—15 Å для кремния). Практическим методом определения типа структуры является ширина первого брэгговского дифракционного пика. Он либо широк в случае стекла, либо узок в случае кристалла. В нашем рассмотрении предполагается, что не существует промежуточных случаев, за исключением небольшого уширения брэгговского пика для очень малых кристаллов. Соответствующие примеры, указывающие на отсутствие промежуточных случаев, можно обнаружить в спектрах комбинационного рассеяния света: например, данные о положении и ширинах линий аморфного Si(a —Si) и подобных ему аморфных полупроводников с тетраэдральной связью.

Следует отметить еще одну особенность беспорядка в аморфном состоянии. В общем случае это топологический беспорядок. Невозможно установить прямое соответствие между положениями атомов в стекле и узлами решетки соответствующего кристалла. Например, аморфное твердое тело неверно представлять в виде «горячего» кристалла, в котором каждый атом смещен на малые беспорядочные расстояния относительно узлов решетки [5.3].

Имеется много других аморфных материалов, кроме полупроводников, которые могут изучаться и изучались с помощью комбинационного рассеяния света. Большое количество теоретических [5.4, 5.5] и экспериментальных [5.6, 5.7] исследований было посвящено обычным стеклам. Хотя вследствие улучшения экспериментальных методов появились работы по изучению комбинационного рассеяния света в металлических [5.8] и магнитных [5.9] кристаллах, пока еще не сообщалось о получении спектров комбинационного рассеяния аморфных металлических сплавов или аморфных магнитных систем, представляющих значительный интерес [5.10—5.12]. В настоящей главе мы рассмо-

трим колебательные спектры аморфных полупроводников. Последние обзоры по общим свойствам колебательных спектров были написаны Луковским [5.13] для аморфных полупроводников, Бёттгером [5.14] для некристаллических твердых тел и Беллом и Дином для оксидных стекол [5.4, 5.5].

Шукер и Гамон [5.15, 5.16] предложили переход от понятия нарушенных беспорядком правил отбора к количественному описанию плотности колебательных состояний, измеряемой посредством комбинационного рассеяния света. В действительности получаемая плотность состояний является «эффективной плотностью состояний для комбинационного рассеяния света», которая представляет собой свертку истинного колебательного спектра с матричными элементами, зависящими от типа колебаний. В этой главе будут рассмотрены различные методы расчета матричных элементов для комбинационного рассеяния света. Один из методов рассмотрения нарушения правил отбора для $q = \Delta k \approx 0$, где q есть волновой вектор фонона и Δk — разность между волновыми векторами падающего и рассеянного фотонов, основан на введении корреляционной длины Λ , которая характеризует пространственную протяженность нормальной колебательной моды. Конечно, в совершенном гармоническом кристалле $\Lambda \rightarrow \infty$ и нормальная колебательная мода является фононом, представляющим собой плоскую волну с хорошо определенным волновым вектором. Если предположить, что в аморфном твердом теле колебательные моды лучше рассматривать как почти локализованные [5.4, 5.5], нормальные моды можно считать пропорциональными произведению множителя плоской волны $\exp(iq \cdot r)$ на множитель пространственного затухания $\exp(-r/\Lambda)$ [5.16]. Величина q больше не является хорошим квантовым числом, и в принципе не существует правил отбора по волновому вектору при $q \approx 0$. Экспоненциальное затухание смешивает ранее различающиеся состояния q . Шукер и Гамон [5.16] предположили, что пространственно-временная корреляция пропорциональна

$$e^{iq \cdot r} e^{-r/\Lambda} \quad (5.1)$$

для моды j . Фурье-образ выражения (5.1) пропорционален интенсивности комбинационного рассеяния света модой j . Суммируя по всем модам и предполагая, что все q_j дают вклад в сумму, они получили, что нерезонансная стоксова компонента с частотным сдвигом ω описывается выражением

$$I_{\alpha\beta\gamma\lambda}(\omega) = \sum_b C_b^{\alpha\beta\gamma\lambda} \left(\frac{1}{\omega} \right) [1 + n(\omega, T)] g_b(\omega), \quad (5.2)$$

а антистоксова компонента — выражением

$$I_{\alpha\beta\gamma\lambda}(\omega) = \sum_b C_b^{\alpha\beta\gamma\lambda} \left(\frac{1}{\omega} \right) n(\omega, T) g_b(\omega), \quad (5.3)$$

где

$$n(\omega, T) = [\exp(\hbar\omega/kT) - 1]^{-1} \quad (5.4)$$

есть функция распределения Бозе—Эйнштейна при температуре T . Для простоты предполагается, что каждая зона колебательных состояний b имеет постоянную связи $C_b^{\alpha\beta\gamma\lambda}$ (индексы $\alpha\beta$ и $\gamma\lambda$ описывают поляризацию падающих и рассеянных фотонов). Кроме того, имеется дополнительный множитель $(\omega_L \pm \omega)^4$, где ω_L — частота падающего фотона. Уравнения (5.2) и (5.3) являются главными результатами расчетов Шукера и Гамона и показывают, что измеряемый спектр комбинационного рассеяния аморфного твердого тела может быть представлен как произведение функции распределения Бозе—Эйнштейна, множителя $1/\omega$, соответствующего гармоническому осциллятору с частотой ω , вероятностей перехода и, наконец, искомой функции плотности колебательных состояний. Если $I^P(\omega)$ есть измеряемая стоксова часть спектра комбинационного рассеяния в определенной поляризационной конфигурации, то приведенный спектр комбинационного рассеяния можно записать как

$$I_R^P(\omega) = \omega(\omega_L - \omega)^{-4} [n(\omega + 1)]^{-1} I^P(\omega). \quad (5.5)$$

В дальнейшем обсуждении мы будем часто использовать выражение (5.5). Приведенный спектр комбинационного рассеяния включает только плотность состояний и зависящие от частоты множители, характеризующие вероятности переходов, которые мы будем считать гладкими, слабо меняющимися функциями и которые в некоторых случаях можно рассчитать.

В п. 5.1.3 мы опишем другой метод расчета комбинационного рассеяния света, вызванного неупорядоченностью, основанный на больших элементарных ячейках со многими атомами в ячейке и соответственно со многими фононами с $q = 0$, которые потенциально активны в рассеянии света. Наконец, в разд. 5.2 будет рассмотрено использование молекулярных представлений и правил отбора при интерпретации спектров комбинационного рассеяния света тех материалов, в которых содержатся определенные молекулярные элементы.

5.1. Аморфные полупроводники с тетраэдральной связью

В этом разделе мы обсудим спектры комбинационного рассеяния сравнительно простого класса аморфных полупроводников, а именно тех, в которых химическая связь приводит к образованию тетраэдральной координации. Сначала будут описаны основные свойства изучаемых материалов, а затем приведено краткое изложение основных экспериментальных данных об аморфных Si и Ge. Мы опишем также различные теоретические подходы к интерпретации спектров на основе структурных моделей. В заключение кратко обсуждается информация, которую можно получить из исследований комбинационного рассеяния света в других аморфных полупроводниках с тетраэдральной связью.

5.1.1. Пленки из элементов IV группы; основные представления

В качестве прототипов аморфных полупроводников в последние годы изучались Si и Ge [5.17]. Это обусловлено двумя причинами. Во-первых, как аморфные материалы они имеют значительно более простой состав и структуру по сравнению с обычными стеклами. Во-вторых, вследствие их широкого технического применения и детального физического изучения информация об их кристаллическом состоянии весьма обширна. Многие ученые надеялись использовать данные о свойствах кристаллической фазы и исследования аморфной фазы для достижения общего понимания свойств аморфных полупроводников. Этот подход не оправдал надежд в отношении фундаментальных представлений об энергетических электронных состояниях, но оказался весьма успешным в интерпретации данных по колебаниям атомов, полученных с помощью комбинационного рассеяния света, инфракрасного поглощения и рассеяния нейтронов. Причиной такого положения является пока неразделимое смешивание дальнедействующих и ближкодействующих электронных взаимодействий и существование доминирующего вклада ближкодействующих сил в колебательные свойства ковалентно связанных твердых тел. Подобные рассуждения лежат в основе дальнейшего рассмотрения.

Кремний и германий могут быть приготовлены в виде тонких аморфных пленок несколькими методами. Общей чертой большинства успешно применяемых способов осаждения является конденсация распыленных атомов или малых групп атомов (например, пара) на сравнительно холодной подложке. В типичных

случаях температура подложки не выше 450°C для Si и 250°C для Ge, хотя на практике пределы температуры могут изменяться на сотни градусов в зависимости от метода приготовления, материала подложки, скорости осаждения и присутствия примесей. Обычно используемыми методами приготовления [5.1, 5.18] являются испарение с последующим осаждением пара, катодное распыление при постоянном или переменном токе в разряде в инертном газе, ионная бомбардировка кристаллической поверхности с большой дозой облучения, пиролитическое разложение и разложение в тлеющем разряде силана (SiH_4) или германа (GeH_4) и электролитическое осаждение. В общем случае аморфные Si или Ge не могут быть получены с помощью обычного процесса приготовления стекла посредством охлаждения расплавленной фазы для образования вязкого стеклообразного состояния. Это обусловлено тем, что атомы Si и Ge не связаны ковалентно в жидкой фазе и расположены в плотно упакованной металлической конфигурации. Близкий порядок в твердых аморфных Si и Ge больше похож на их ковалентно связанные кристаллические фазы со структурой алмаза. Анализ парных корреляционных функций, проведенный на основе дифракционных данных, показал, что ковалентные связи между ближайшими соседями, т.е. тетраэдральная координация и длины связей, в основном идентичны в кристаллических и аморфных Si и Ge [5.1]. Это сохранение ковалентной связи ясно видно из исследований комбинационного рассеяния света, описываемых в настоящей главе. На расстояниях больших, чем до четырех ближайших соседей, искажения возрастают и парная корреляционная функция теряет свои отчетливые пики для атомных расстояний, больших $12\text{--}14 \text{ \AA}$. Точное расположение атомов в пределах корреляционной области в $12\text{--}14 \text{ \AA}$ привело к многолетним спорам о пригодности микрокристаллической модели или модели с беспорядочной сеткой [5.19]. Аналогичные споры возникали также по поводу структуры SiO_2 и подобных стекол. Спектры комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения $\alpha\text{--Si}$ и $\alpha\text{--Ge}$ лучше соответствуют модели сетки и могут дать некоторую информацию о параметрах широко применяемых плотных беспорядочных сеток. Однако важно отметить, что не существует какой-либо одной универсальной модели сетки или микрокристаллической модели. Есть надежда, что исследования комбинационного рассеяния света смогут помочь сравнить различные модели с результатами экспериментов.

Спектры комбинационного рассеяния света получены и для некоторых других материалов IV группы, которые были приготовлены в виде аморфных пленок, например C, SiC, сплавы Ge — Si и Ge — Sn. Предполагается, что все эти аморфные полупроводники, за исключением аморфного C ($\alpha\text{--C}$), обладают

тетраэдральной координацией. Спектры комбинационного рассеяния света использовались для проверки этих представлений о структуре.

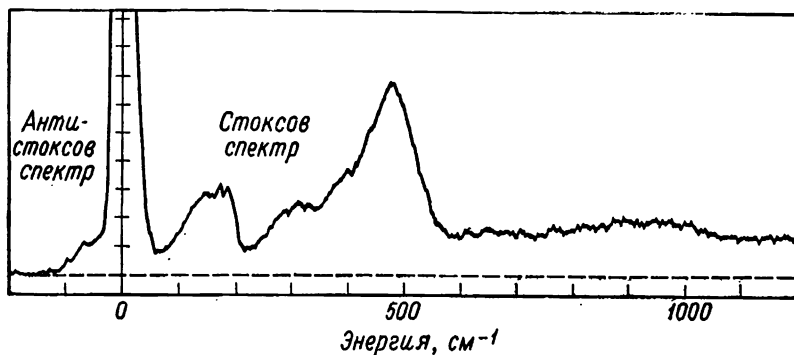
5.1.2. Спектры комбинационного рассеяния света аморфных Si и Ge

Имеются два общих и важных физических результата, которые могут быть получены из экспериментальных спектров комбинационного рассеяния света аморфных Si или Ge.

1) Спектр комбинационного рассеяния первого порядка отражает весь колебательный энергетический диапазон, тогда как в соответствующем кристаллическом состоянии в рассеянии света активны только оптические фононы в центре зоны Бриллюэна.

2) Наблюдаемый спектр комбинационного рассеяния описывает основные черты плотности колебательных состояний аморфного вещества, которая очень похожа на плотность состояний соответствующего кристалла.

Спектры комбинационного рассеяния аморфных Si и Ge, а также ряда аморфных полупроводников III—V групп первыми наблюдали Смит и его сотр. [5.20]. Непосредственная запись типичного низкотемпературного (27 К) спектра аморфного Si представлена на фиг. 5.1. Из (5.2) можно видеть, что стоксов спектр комбинационного рассеяния первого порядка пропорционален множителю $n(\omega, T) + 1$, где $n(\omega, T)$ — распределение Бозе — Эйнштейна при температуре T для колебательной энергии ω . Антистоксов спектр пропорционален просто $n(\omega, T)$ и исчезает, когда функция распределения стремится



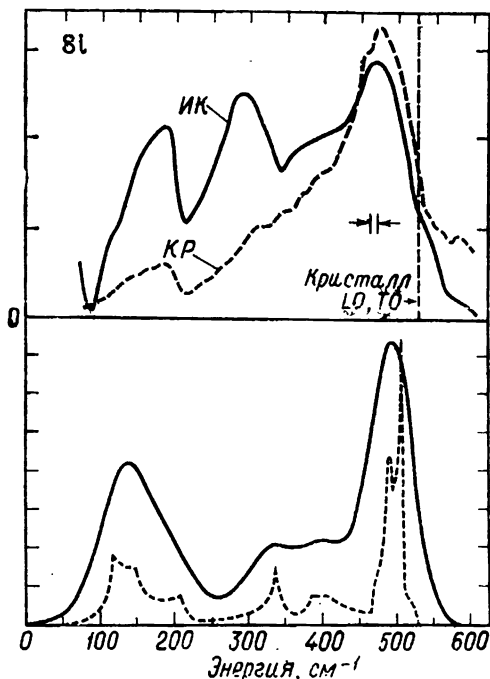
Фиг. 5.1. Спектр комбинационного рассеяния света аморфного Si при 27 К [5.20].

α -Si был приготовлен посредством ионной бомбардировки. Спектр получен при рассеянии назад, длина волны лазерного излучения 488 мкм, мощность 0,25 Вт.

к нулю при понижении температуры. При 27 К и $\omega > 100\text{ см}^{-1}$ $n(\omega, T) \ll 1$ (что можно видеть по отсутствию антистоксова спектра) и стоксов спектр не зависит от функции распределения. Следовательно, представленный спектр отличается от плотности колебательных состояний только присутствием слабо меняющихся множителей, соответствующих дисперсии электронно-колебательной связи. Смит и др. обнаружили, что при энергиях меньше 550 см^{-1} этот спектр рассеяния имеет сходство с плотностью колебательных состояний кристаллического кремния, и они сделали предположение, что 1) дисперсия электронно-колебательной связи мала, 2) колебательные спектры аморфной и кристаллической фаз кремния очень похожи. Непрерывный спектр, расположенный по энергии выше спектра первого порядка вплоть до 1050 см^{-1} , вероятно, соответствует рассеянию второго порядка. Это подтверждается температурной зависимостью. Анализ Албена и др. [5.21], который мы обсудим в п. 5.1.3, также подтверждает основные предположения о слабой зависимости от частот колебаний электронно-колебательной связи, что позволяет измерять плотность колебательных состояний.

Общей проблемой при изучении аморфных материалов является разнообразие результатов, получаемых на различных образцах [5.18]. Смит и др. [5.20] и Уил и др. [5.22] провели различные эксперименты, чтобы установить, что получаемые спектры характерны для аморфных Ge и Si и не зависят от метода и температуры приготовления. Смит и др. [5.20] получали аморфный Si на подложках, имеющих температуру от 300 до 750 К . Кроме того, применялись следующие методы приготовления аморфного материала: осаждение из пара Si или Ge, осаждение Si из газовой фазы посредством разложения SiH_4 , высокочастотное распыление Si или Ge, бомбардировка ионами высоких энергий поверхностей монокристаллов Si или Ge. В спектрах комбинационного рассеяния существенных различий не наблюдалось. Уил и др. [5.22] наблюдали различие в 2—3% в положении высокочастотного пика в аморфном Ge, приготовленном электролитическим методом и другими методами (катодное распыление или испарение), и связали это с различием в плотности. Однако это малое различие, по-видимому, не имеет большого физического значения.

Насколько нам известно, на образцах, приготовленных и поддерживаемых при температурах ниже комнатной, не проводилось структурных исследований или исследований комбинационного рассеяния света. Это является важным упущением, так как возможно, что в пленках, охлажденных до очень низких температур, могут происходить изменения в ближнем порядке.



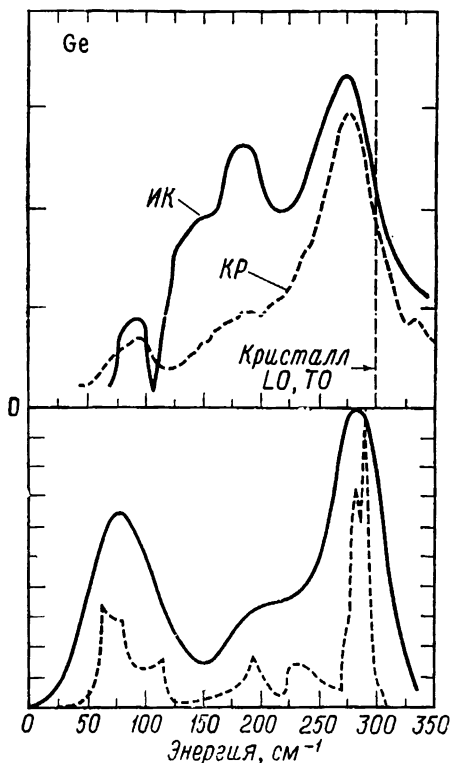
Фиг. 5.2. Верхняя часть. Приведенный спектр комбинационного рассеяния света (штриховая линия) аморфного Si, полученный из данных при комнатной температуре [5.20].

Для сравнения представлена также зависимость постоянной поглощения инфракрасного излучения от энергии при комнатной температуре (сплошная линия) [5.27]. Максимальное значение постоянной поглощения 360 см^{-1} . Вертикальная штриховая линия соответствует положению резкого максимума в однофононном спектре комбинационного рассеяния света в кристалле Si.

Нижняя часть. Плотность состояний кристаллического Si (штриховая линия), полученная с помощью оболочечной модели из данных по рассеянию нейтронов [5.24].

Сплошная линия представляет собой плотность состояний кристалла, уширенную посредством свертки с гауссовой функцией с полушириной 25 см^{-1} [5.20].

В верхней части фиг. 5.2 представлен приведенный спектр комбинационного рассеяния света аморфного Si [5.20]. Приведение спектра соответствует умножению стоксова спектра на множитель $\omega/[n(\omega, T) + 1]$ [см. (5.5)]. Шукер и Гамон [5.15, 5.16] показали, что в отсутствие влияния различия матричных элементов форма такого приведенного спектра должна быть идентична форме плотности колебательных состояний. На фиг. 5.3 представлены подобные данные для аморфного Ge [5.23]. Результаты Уила и др. [5.22] находятся в хорошем согласии с результатами, представленными на фиг. 5.3. В нижней



Фиг. 5.3. *Верхняя часть.* Приведенный спектр комбинационного рассеяния света (штриховая линия) аморфного Ge, полученный из данных при комнатной температуре [5.23].

Для сравнения представлена также зависимость постоянной поглощения инфракрасного излучения от энергии при комнатной температуре [5.27]. Максимальное значение постоянной поглощения 170 см^{-1} . Вертикальная штриховая линия соответствует положению резкого максимума в однофононном спектре комбинационного рассеяния света в кристалле Ge.

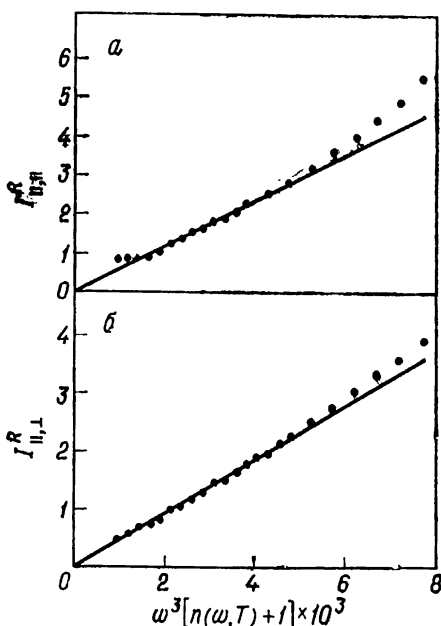
Нижняя часть. Плотность состояний кристаллического Ge (штриховая линия), полученная с помощью оболочечной модели из данных по рассеянию нейтронов [5.24].

Сплошная линия представляет собой плотность состояний кристалла, уширенную посредством свертки с гауссовой функцией с полушириной 25 см^{-1} [5.20].

части фиг. 5.2 и 5.3 представлены плотности колебательных состояний кристаллов [5.24], а также плотности состояний с учетом уширения. Очевидно, что общие черты приведенных спектров комбинационного рассеяния света хорошо соответствуют спектру плотности колебательных состояний кристалла, хотя низкочастотные моды приведенного спектра комбинационного рассеяния несколько ослаблены,

В дополнение к комбинационному рассеянию света подобная информация о плотности колебательных состояний $a - \text{Si}$ и $a - \text{Ge}$ была получена с помощью инфракрасной спектроскопии [5.25—5.27]. Менее подробные результаты были также получены с помощью методов туннелирования электронов низкой энергии [5.28], энергетических потерь электронов высокой энергии [5.29] и рассеяния нейтронов [5.30].

Ланнин [5.31—5.33] исследовал частотную зависимость постоянных связи C_b в (5.2). Он обнаружил, что в спектральной области, где может выполняться дебаевское приближение $g_b(\omega) \sim \omega^2$, $\omega \leq 65 \text{ см}^{-1}$ для Si и $\omega \leq 35 \text{ см}^{-1}$ для Ge, $C_b(\omega) \sim \omega^2$ как для $a - \text{Si}$ (фиг. 5.4), так и для $a - \text{Ge}$. Некоторые авторы [5.26, 5.34, 5.35] пытались рассчитать спектральный вид C_b , и их результаты находятся в общем согласии с наблюдениями Ланнина. Если $C_b(\omega)$ пропорциональна ω^2 для малых ω и если имеется подобная простая аналитическая форма для низкочастотного инфракрасного поглощения, то возможно количественное сравнение функций плотности колебательных состоя-



Фиг. 5.4. Зависимость интенсивности комбинационного рассеяния света (точки) аморфного Si от $\omega^3[n(\omega, T) + 1]$ для низких частот [5.32].

Сплошные линии представляют собой теоретические предсказания, вытекающие из (5.6) для случая дебаевской плотности состояний. a — падающий и рассеянный свет поляризованы взаимно ортогонально. b — падающий и рассеянный свет имеют параллельные поляризации. Данные получены при рассеянии назад.

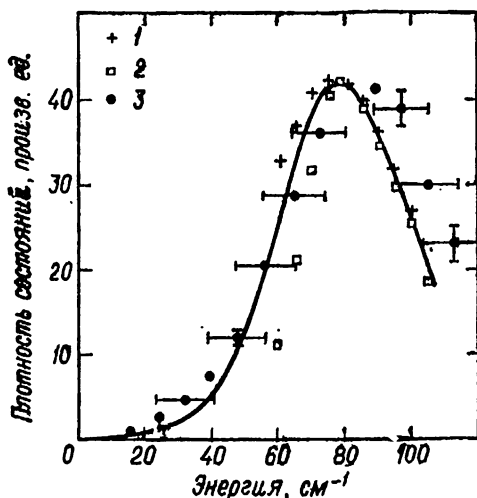
ний, полученных с помощью комбинационного рассеяния света, инфракрасного поглощения и рассеяния нейтронов. Коннел [5.36] предположил, что $C_b(\omega) \sim \omega^2$, тогда из (5.2) следует

$$I(\omega) \sim \omega [n(\omega, T) + 1] g_R(\omega) \quad (5.6)$$

для интенсивности стоксова рассеяния $I(\omega)$ при достаточно низких частотах. Здесь $g_R(\omega)$ есть плотность колебательных состояний, соответствующая комбинационному рассеянию света с поправками на влияние матричных элементов. Коннел также использовал выводы Преттла и др. [5.26], которые предсказали, что коэффициент инфракрасного поглощения света $\alpha(\omega)$ может быть выражен через плотность состояний, соответствующую инфракрасному поглощению:

$$g_{IR}(u) \sim \alpha(\omega)/\omega^4. \quad (5.7)$$

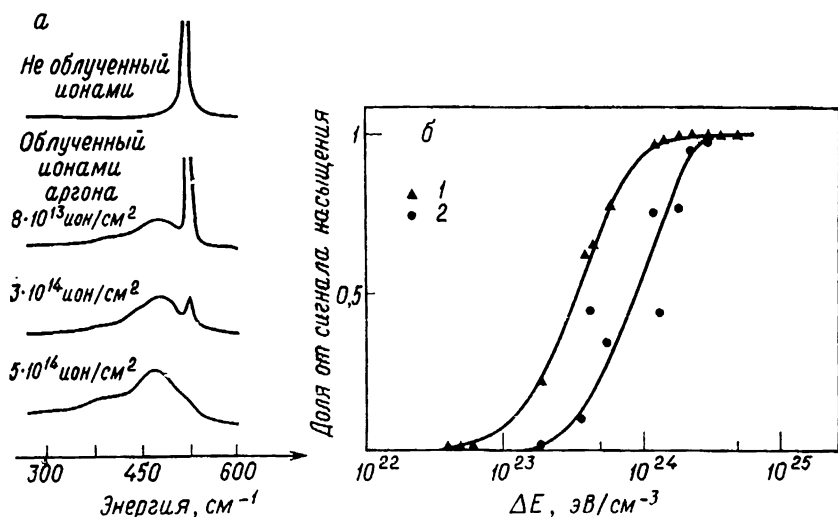
На фиг. 5.5 мы воспроизводим сравнение [5.36] функций $g_R(\omega)$ и $g_{IR}(\omega)$ с плотностью $g_N(\omega)$ колебательных состояний, соответствующей рассеянию нейтронов и полученной Эксом и др. [5.30] для аморфного Ge. Все три типа измерений дают пик в $g(\omega)$ вблизи 88 см^{-1} . Затем Коннел использовал $g(\omega)$ для анализа данных Кинга и др. [5.37] по удельной теплоемкости и обнаружил, что он может объяснить понижение дебаевской температуры аморфного Ge по отношению к кристаллическому Ge.



Фиг. 5.5. Плотность колебательных состояний аморфного Ge, полученная [5.36] из данных по комбинационному рассеянию света [5.34] (1), инфракрасного поглощения [5.25] (2) и рассеяния нейтронов [5.30] (3).

Вопрос о форме спектра комбинационного рассеяния при низких частотах не относится только к аморфным полупроводникам. В действительности Шукер и Гамон первоначально применили свой анализ к стеклообразному SiO_2 . Хасс [5.7] указал, что пренебрежение коэффициентом заселенности состояний Бозе — Эйнштейна приводит к неправильной интерпретации более ранних высокотемпературных измерений в области низкочастотного спектра [5.38]. Другой пример вывода и применения (5.2) был дан Баркером [5.39] для случая низкочастотных мягких мод, связанных с сегнетоэлектрическими фазовыми переходами. Баркер также сравнивает информацию, получаемую с помощью комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения. Однако результаты Шукера и Гамона [5.40] по удельной теплоемкости α — SiO_2 [5.38] находятся в противоречии с анализом данных по удельной теплоемкости α — Ge, проведенным Коннелом [5.36]. Шукер и Гамон предполагали, что постоянная связи C_6 не зависит от частоты, в то время как Коннел предполагал существование квадратичной зависимости, предложенной Ланнином [5.31]. Результаты обеих работ находятся в хорошем согласии с данными по удельной теплоемкости в температурном интервале от 3 до 15 К, хотя результаты Шукера и Гамона могут быть несколько улучшены при учете частотной зависимости C_6 . Чтобы сделать надежные заключения, необходимо провести более детальный анализ постоянной связи при низких частотах в аморфных материалах.

Комбинационное рассеяние света может успешно использоваться для изучения одного из наиболее интересных методов приготовления аморфных Si или Ge, а именно ионной бомбардировки [5.20, 5.23, 5.41—5.43]. При больших дозах облучения порядка 10^{15} ион/см² или больше на поверхности кристалла-мишени образуется непрерывный аморфный слой. Толщина слоя зависит от массы и энергии падающих ионов. В случае кремния аморфный слой толщиной около 0,5 мкм образуется при полном потоке ионов не менее 10^{15} ион/см² при использовании ионов Si^{28} , ускоренных до 300 кэВ. Механизм образования слоя пока неизвестен, т. е. мы не знаем, растет ли аморфный слой из перекрывающихся цилиндрических областей повреждения вокруг каждого ионного трека или же сначала образуется в глубине тонкий аморфный слой, который растет, сохраняя плоскость симметрии, по направлению к поверхности. Чтобы определить механизм роста аморфного слоя, Бургуан и др. [5.43] зондировали области кремния, поврежденные ионной бомбардировкой, с помощью комбинационного рассеяния света. Удобством этого метода является то, что с его помощью можно одновременно наблюдать резкий максимум, соответствующий рассеянию в кристаллической фазе с частотой 522 см^{-1} , и непрерывный спектр аморфного



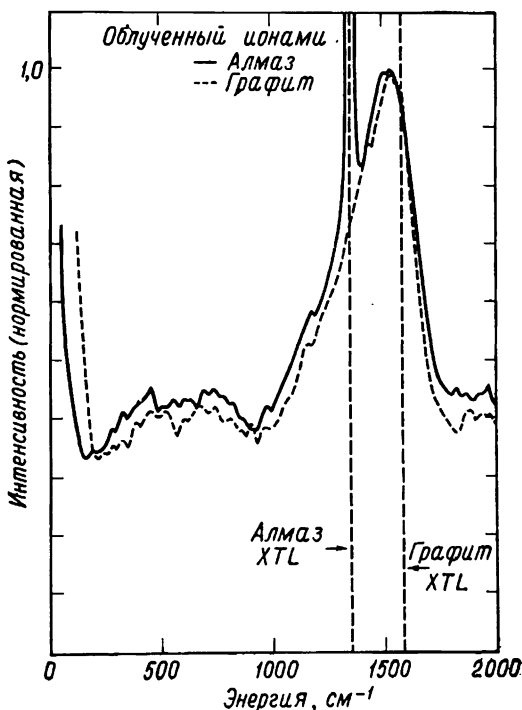
Фиг. 5.6. *а* — спектры комбинационного рассеяния, полученные с поверхности монокристалла Si до и после облучения возрастающими дозами облучения ионами аргона энергии 70 кэВ. Верхний и нижний спектры характеризуют соответственно кристаллическую и аморфную фазы; *б* — сигнал спинового резонанса (1) и интенсивность комбинационного рассеяния света (2) как функции суммарной энергии бомбардирующих ионов [5.43].

Si с широким пиком при 480 см^{-1} . Бургуан и др. [5.43] сравнили ионные дозы, необходимые для достижения насыщения в образовании спектра рассеяния, соответствующего аморфному материалу, с ионными дозами, необходимыми для аналогичного насыщения сигнала электронного спинового резонанса (ЭПР) (фиг. 5.6). Сигнал ЭПР, который соответствует нарушенным связям [5.44, 5.45], требует больших доз для насыщения. Спектры комбинационного рассеяния света показывают, что посредством ионной бомбардировки образуется непрерывный аморфный слой, который затем при продолжающемся облучении повреждается еще сильнее. Это заключение согласуется с другими измерениями повреждений, обусловленных ионной бомбардировкой аморфного Si [5.46].

Как было показано выше, а также в других исследованиях [5.23], комбинационное рассеяние света является уникальным методом для определения в образцах аморфного Si или Ge следов кристаллической структуры. В лаборатории фирмы IBM мы обычно исследуем осажденные образцы Si посредством комбинационного рассеяния света. Наличие резкой линии 522 см^{-1} в спектре рассеяния указывает на присутствие кристаллической структуры и является причиной отказа от образца как не полностью аморфного. Такие же результаты могут быть получены

с помощью дифракции рентгеновских лучей, но в случае тонких пленок Si спектр комбинационного рассеяния в нужной области может быть получен в течение 5 мин, тогда как метод дифракции рентгеновских лучей требует нескольких часов. Аналогичным образом можно изучать индуцированную кристаллизацию аморфных материалов, вызываемую, например, отжигом [5.47] или световыми и тепловыми воздействиями падающего лазерного луча, используемого для опытов по рассеянию [5.48]. Пример будет дан ниже в п. 5.2.5.

До настоящего времени мы не обсуждали спектра комбинационного рассеяния света аморфного углерода ($a-C$). Аморфный углерод во многих отношениях подобен $a-Si$ или $a-Ge$, но исследования с помощью комбинационного рассеяния света [5.23, 5.41, 5.42, 5.49—5.51] показали, что $a-C$ не обладает настоящей тетраэдральной связью с таким же ближним порядком, что и алмаз. Спектр комбинационного рассеяния света показывает, что бесструктурная функция плотности состояний



Фиг. 5.7. Спектры комбинационного рассеяния света слоев, образованных бомбардировкой ионами высоких энергий алмаза и графита.

Указаны положения линий первого порядка соответствующих кристаллов. Данные получены при рассеянии назад [5.42].

a — С больше соответствует графиту, чем алмазу. На фиг. 5.7 представлены спектры комбинационного рассеяния двух образцов a — С, одного, приготовленного ионной бомбардировкой алмаза, другого — ионной бомбардировкой графита [5.42]. Видно, что оба образца дают в основном одинаковые спектры, за исключением того, что в первом образце имеется сильная линия, соответствующая кристаллу алмаза и появляющаяся вследствие того, что лазерный луч проходит через аморфный слой. Указаны также частоты фононов вблизи центра зоны Бриллюэна, активных в комбинационном рассеянии света в алмазе и графите. Эти частоты приблизительно соответствуют максимальным частотам фононов в этих кристаллах. В отличие от случая a — Si (фиг. 5.2) мы видим, что спектр комбинационного рассеяния a — С не может быть хорошо представлен уширенным вариантом плотности колебательных состояний алмаза, и мы приходим к выводу, что ближний порядок в a — С больше похож на ближний порядок в графите. Этот вывод подтверждается результатами других исследований спектров комбинационного рассеяния света различных форм стеклообразного углерода [5.49—5.51].

5.1.3. Количественная теория

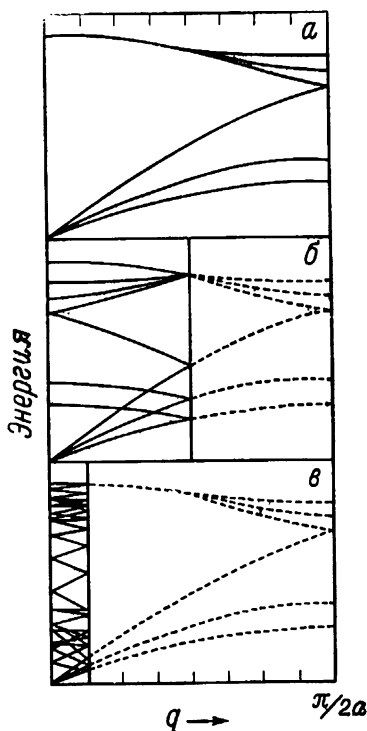
Интуитивно легко понять, что колебательные спектры ковалентно связанных аморфных твердых тел с большой вероятностью должны быть очень похожи на спектры соответствующих им кристаллов вследствие сохранения ближнего порядка. Это следует из ярко выраженного короткодействующего характера ковалентных сил и доминирующего влияния короткодействующих сил на колебательные спектры. Для подобной аморфной системы естественным является использование ограниченного числа постоянных для короткодействующих сил и последующий расчет колебательных спектров. На практике требуются громоздкие расчеты, так как необходимо использовать модель со значительным числом атомов, чтобы полученные результаты в действительности характеризовали аморфное твердое тело, а не просто молекулоподобную группу атомов. Белл и Дин [5.4, 5.5] провели подробный анализ такого вида для SiO_2 , и в более позднее время Албен и его сотрудники [5.21, 5.52, 5.53] рассчитали колебательные спектры для различных моделей аморфных Si и Ge. Кроме того, Албен и др. рассчитали спектры комбинационного рассеяния света, инфракрасного поглощения и неупругого рассеяния нейтронов для моделей, основанных на простых интуитивных представлениях о распределении связей. Даже мы обсудим их предположения и результаты расчетов.

Известно, что для кристаллических Si и Ge любая из не-

скольких существующих моделей растяжения и изгибания связей с ближайшими соседями может объяснить основные особенности колебательных дисперсионных кривых. Чтобы получить точные дисперсионные кривые, необходимо учитывать более далекие взаимодействия, но основные физические свойства хорошо описываются короткодействующими силами. Албен и др. предпочитают использовать потенциальную энергию короткодействующего взаимодействия в форме Китинга [5.54]

$$U = \frac{3}{4} \alpha \sum_{l\Delta} [(u_l - u_{l\Delta}) \cdot r_{\Delta}(l)]^2 + \\ + \frac{3}{16} \beta \sum_{l(\Delta\Delta')} [(u_l - u_{l\Delta}) \cdot r_{\Delta'}(l) + (u_l - u_{l\Delta'}) \cdot r_{\Delta}(l)]^2, \quad (5.8)$$

где α и β — силовые постоянные для растяжения и изгиба связи соответственно. Здесь $r_{\Delta}(l)$ — единичный вектор, направленный из положения равновесия атома l к его соседу $l\Delta$; u_l и $u_{l\Delta}$ — смещения атома l и его соседа $l\Delta$. Используя приведенный выше вид U и некоторые модели аморфного состояния, которые были выбраны из-за их физического соответствия и удобства расчета, Албен и др. [5.51] рассчитали собственные значения колебательной энергии и собственные векторы для длинноволновых колебаний. Частоты длинноволновых колебаний дают удовлетворительную информацию обо всем колебательном спектре, как это можно видеть из схемы, приведенной на фиг. 5.8. На фиг. 5.8, а представлены дисперсионные кривые, описывающие зависимость энергии E от волнового вектора q в некотором произвольном направлении q в кристалле, таком, как, например, Si, со структурой алмаза с двумя атомами в элементарной ячейке. Имеются только $n \times 3 = 6$ собственных значений колебательной энергии в длинноволновом пределе, когда $q \rightarrow 0$. Однако если мы, например, искажем кристалл таким образом, чтобы элементарная ячейка удвоилась, что соответствует Si со структурой «вюрцита» [5.55], то размеры зоны Бриллюэна уменьшатся в два раза. На фиг. 5.8, б показано, как дисперсионные кривые переносятся в первую зону и в этом случае появляется $n \times 3 = 12$ фононных ветвей в центре зоны Бриллюэна. Наконец, на фиг. 5.8, в показано, как в случае, если элементарная ячейка содержит много атомов, в центре зоны появляется много фононных мод, которые в совокупности адекватно представляют плотность состояний всего колебательного спектра. Албен и др. [5.53] использовали несколько периодических моделей аморфных Si или Ge, которые имели около 60 атомов в элементарной ячейке; каждый атом имел слегка искаженное тетраэдральное окружение. Хотя эти модели были периодическими и, следовательно, строго говоря, кристаллическими, наличие шестидесяти атомов



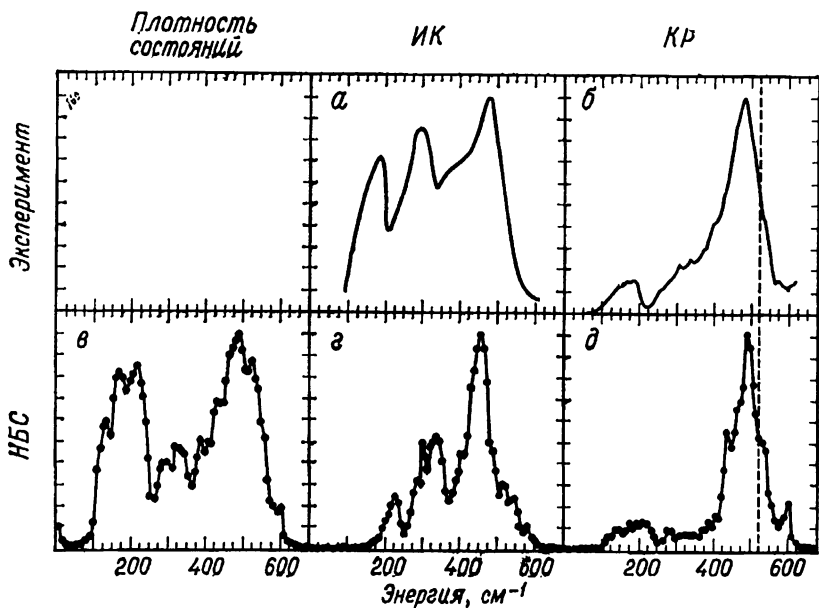
Фиг. 5.8. Схематическое представление «складывания» кривых зависимости энергии от волнового вектора при увеличении числа атомов в элементарной ячейке.

а — дисперсионные кривые для двух атомов в элементарной ячейке, например Si со структурой алмаза; *б* — дисперсионные кривые для четырех атомов в элементарной ячейке, например Si со структурой вюртцита (сплошные линии); *в* — дисперсионные кривые для шестнадцати атомов в элементарной ячейке, например периодическая модель аморфного Si с шестнадцатью атомами (сплошные линии). Штриховые линии в *б* и *в* представляют собой дисперсионные кривые для случая двух атомов в элементарной ячейке.

в элементарной ячейке давало возможность определения полной плотности состояний, возможность проведения расчетов и соответствовало достаточной степени неупорядоченности в пределах элементарной ячейки, чтобы давать реальную модель аморфного твердого тела. В то время как изолированные группы атомов примерно такого же размера, как эти элементарные ячейки, также можно использовать в расчете, их недостатком является то, что они не имеют хорошо определенных и реальных граничных условий для внешних атомов, как это имеет место при рассмотрении периодической структуры. Однако Албен и др. [5.53] рассчитали также плотности состояний для различных непериодических моделей с группами атомов и получили в основном такие же результаты, учитывая, конечно, некоторым образом

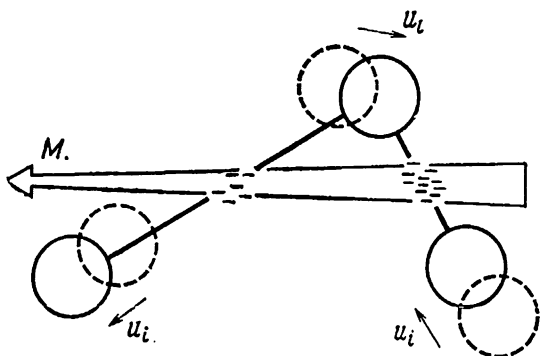
граничные эффекты. Недавно Торп [5.56] предложил новый метод рассмотрения граничных атомов малых групп атомов (см. п. 5.1.4).

На фиг. 5.9, в представлены результаты расчетов плотности состояний для периодической структуры с 61 атомом в ячейке. Силовые постоянные α и β выбраны таким образом, чтобы они соответствовали дисперсионным кривым кристаллического кремния. На фиг. 5.9, г и д показаны также результаты расчетов спектров инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. Албен и др. произвольно выбрали наиболее простые механизмы для инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света. Предполагаемый ими механизм инфракрасного поглощения, иллюстрируемый на фиг. 5.10, полностью обусловлен дипольным моментом пар связей и пропорционален разнице в сжатии (или растяжении) соседних связей. Общая интенсивность инфракрасного дипольного поглощения рассчитывается при каждой частоте посредством суммирования по всем парам связей. Естественно, что эта сумма стремится к нулю



Фиг. 5.9. Сравнение теоретической [5.21] модели периодической непрерывной беспорядочной сетки (НБС) для аморфного Si [5.21] с данными по комбинационному рассеянию света и инфракрасному поглощению, представленными на фиг. 5.2.

Теоретические спектры получены посредством суммирования взвешенных лоренцевых вкладов от колебаний с $q=0$. Весовые множители даются выражениями (5.9)–(5.12), как описано в тексте.



Фиг. 5.10. Схематическое представление механизма, описываемого (5.9), для появления активности в инфракрасном поглощении.

Во время колебания связанный заряд движется от растянутой связи к сжатой, что вызывает появление локального электрического дипольного момента M . Локальные моменты компенсируют друг друга при колебаниях кристаллической структуры типа алмаза, но они не компенсируются в аморфной структуре.

для кристаллического Si, как и должно быть для всех гомополярных кристаллов с менее чем тремя атомами в элементарной ячейке [5.57]. Инфракрасное поглощение пропорционально

$$M = \sum_{l(\Delta\Delta')} [r_{\Delta'}(l) - r_{\Delta}(l)] \{ [u_l - u_{l\Delta}] \cdot r_{\Delta}(l) - [u_l - u_{l\Delta'}] \cdot r_{\Delta'}(l) \}, \quad (5.9)$$

где M есть результирующий дипольный момент, возникающий вследствие переноса заряда от растянутой к сжатой связи.

Активность в комбинационном рассеянии света обусловлена индуцированной поляризуемостью, которая должна быть тензором второго ранга, линейным относительно смещений u_l . Албен и др. [5.21, 5.52, 5.53] выразили эту поляризуемость в виде суммы вкладов от отдельных связей, подразумевая существование инвариантности по отношению к трансляциям и инверсиям. Они ввели также еще одно ограничение, сделав предположение о наличии цилиндрической симметрии вокруг связи, так что каждая связь могла рассматриваться в точности как гомополярная диатомная молекула. В конце концов они получили три независимых выражения для поляризуемости:

$$\alpha_1 = \sum_{l\Delta} [r_{\Delta}(l) r_{\Delta}(l) - \frac{1}{3} I] u_l \cdot r_{\Delta}(l), \quad (5.10)$$

$$\alpha_2 = \sum_{l\Delta} \left\{ \frac{1}{2} [r_{\Delta}(l) u_l + u_l r_{\Delta}(l)] - \frac{1}{3} I u_l \cdot r_{\Delta}(l) \right\}, \quad (5.11)$$

$$\alpha_3 = \sum_{l\Delta} I u_l \cdot r_{\Delta}(l). \quad (5.12)$$

Следует отметить, что первое и третье выражения зависят только от сжатия $(u_l - u_{l\Delta}) \cdot r_{\Delta}(l)$ каждой связи. Имеется важное различие между первым выражением и двумя другими. Два последних выражения становятся равными нулю в случае совершенной тетраэдральной связи, так как в этом случае

$$\sum_{\Delta} r_{\Delta}(l) = 0. \quad (5.13)$$

Первое выражение, с другой стороны, имеет квадратичную зависимость от векторов связи $r_{\Delta}(l)$ и, следовательно, не обращается в нуль. Если $\sum_{\Delta} r_{\Delta}(l)$ очень мала для данной структуры, очевидно, что α_2 и α_3 будут давать малый вклад в комбинационное рассеяние света. Однако для рассматриваемых структур $\sum_{\Delta} r_{\Delta}(l)$ в типичном случае имеет величину порядка 0,2 от расстояния между ближайшими соседями и нельзя пренебрегать α_2 и α_3 на основании приближенной симметрии.

Весовые множители различных вкладов в комбинационное рассеяние света определялись следующим образом. Механизм рассеяния, обусловленный α_3 , характеризуется нулевым деполяризационным отношением. Тот факт, что наблюдавшийся спектр имел одинаковый вид в поляризации НН (падающий и рассеянный свет поляризованы параллельно друг другу) и в поляризации НV (падающий и рассеянный свет поляризованы перпендикулярно друг другу) с деполяризационным отношением $0,8 \pm 0,1$ [5.20, 5.32], указывает на то, что поляризуемость α_3 должна иметь нулевой весовой множитель. Остается определить только (за исключением общей шкалы) отношение коэффициентов у α_1 и α_2 . Поляризуемость α_1 хорошо описывает высокочастотную половину спектра, но дает слишком малый вклад в низкочастотную половину. Учет α_2 исправляет этот недостаток. В расчетах, представленных на фиг. 5.9, д, использовалось отношение 3 : 1 для весовых множителей у α_1 и α_2 соответственно.

В заключение можно сказать, что количественная теория комбинационного рассеяния света в аморфных Si и Ge хорошо согласуется с опытом при наличии всего лишь одного подгоночного параметра. Эта подгонка необходима, так как пока еще нет теории, дающей отношение интенсивностей рассеяния, обусловленных теми двумя типами деформации связей, которые соответствуют экспериментальным данным.

5.1.4. Другие теоретические методы

Торп [5.56] предложил другой метод получения физически пригодных граничных условий для свободных связей поверхностных атомов. Он использовал малые группы атомов [5.58]

для расчета колебательных спектров. В методе Торпа рассматривается малая группа атомов, расположенная в бесконечном твердом теле, представленном средним потенциалом. Каждый атом на поверхности имеет приложенный дополнительный потенциал такой величины, что поверхностный атом и атом в объеме имеют в среднем одинаковые среднеквадратичные смещения. Внутри группы атомов для расчета плотности колебательных состояний применяется модель Борна [5.59] с взаимодействием между ближайшими соседями. До настоящего времени эта модель применялась к группе из одного атома, к группе в виде гексагонального «стула» из шести атомов и к группе в виде кольца из пяти атомов. Проводился лишь расчет плотности состояний, но эта модель может быть использована и для расчета интенсивности комбинационного рассеяния света.

Фон Хаймендал [5.35] и Митра и др. [5.60] попытались рассчитать колебательные спектры с помощью методов, которые основаны на уширении спектров кристаллов в соответствии с уширением парной корреляционной функции. Фон Хаймендал [5.35] использовал собственные векторы решетки, узлы которой описываются посредством гауссовой функции распределения

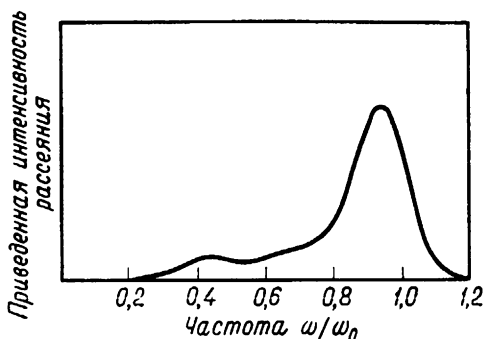
$$\rho(\mathbf{r} - \mathbf{x}) = (\pi a^2 x)^{-3/2} \exp[-(\mathbf{r} - \mathbf{x})^2/a^2 x], \quad (5.14)$$

где \mathbf{r} — реальные векторы решетки, \mathbf{x} — положения атомов по отношению к локальной системе координат, расположенной в узле аморфной системы, и a — «параметр беспорядка в расположении». Тетраэдры, расположенные в узлах \mathbf{x} , также упорядочены по углам по отношению к своим соседям. Для расчета собственных векторов использовалась модель Китинга [5.54]. Тензор комбинационного рассеяния света первого порядка рассчитывался на основе поляризуемости одной связи

$$P_{\alpha\beta} = C \sum_{\Delta n} r_{\Delta}(n)_{\alpha} r_{\Delta}(n)_{\beta} \mathbf{r}_{\Delta}(n) \cdot \mathbf{u}(n), \quad (5.15)$$

где $r_{\Delta}(n)_{\alpha}$ — декартовы координаты компонент векторов, соединяющих положение равновесия атома с его ближайшими соседями ($\Delta = 1, 2, 3, 4$). Смещение атома n есть $\mathbf{u}(n)$. Одним из главных результатов расчета является то, что прямо пропорциональная зависимость интенсивности приведенного спектра комбинационного рассеяния света от ω^2 в области низких частот получена аналитически.

На фиг. 5.11 представлены результаты для a — Si или a — Ge при соответствующем выборе параметров беспорядка по положению и углу. Из сравнения с фиг. 5.2 можно видеть, что основной вид приведенного спектра комбинационного рассеяния света воспроизводится.



Фиг. 5.11. Расчетный спектр комбинационного рассеяния света [5.35] для системы тетраэдральных элементов, расположенных беспорядочно по положению и углу относительно друг друга.

Сравнить с фиг. 5.2 и 5.3; ω_0 есть частота линии комбинационного рассеяния в кристалле.

Митра и др. [5.60] предположили, что в спектрах $a - Si$ и $a - Ge$ появляется уширенная линия, которая обусловлена влиянием неупорядоченности на узкую линию в спектрах комбинационного рассеяния света соответствующих кристаллов. В дополнение к этой широкой линии, расположенной в области высоких частот, имеется часть спектра, обусловленная неупорядоченностью, появляющаяся вследствие нарушения правил отбора по волновому вектору. Авторами используется метод с подгоночным параметром для вычитания вклада широкого главного пика и определения вклада, обусловленного неупорядоченностью. Этот вклад сравнивается с инфракрасным спектром, который полностью обусловлен неупорядоченностью в случае гомополярных $a - Si$ и $a - Ge$. Хотя сообщается о полном согласии с опытом, в этом методе имеются некоторые недостатки. Во-первых, Митра и др. [5.60] произвольно предположили, что 70% главного широкого пика в спектре комбинационного рассеяния света $a - Ge$ обусловлены механизмом уширения и 30% обусловлены вкладом комбинационного рассеяния, возникающего вследствие неупорядоченности. Во-вторых, уширенный за счет неупорядоченности максимум комбинационного рассеяния расположен при заметно меньшей частоте, чем частота активных в комбинационном рассеянии света фононов кристалла с нулевым волновым вектором. Одно лишь уширение линии не может объяснить сдвига в положении максимума [5.41].

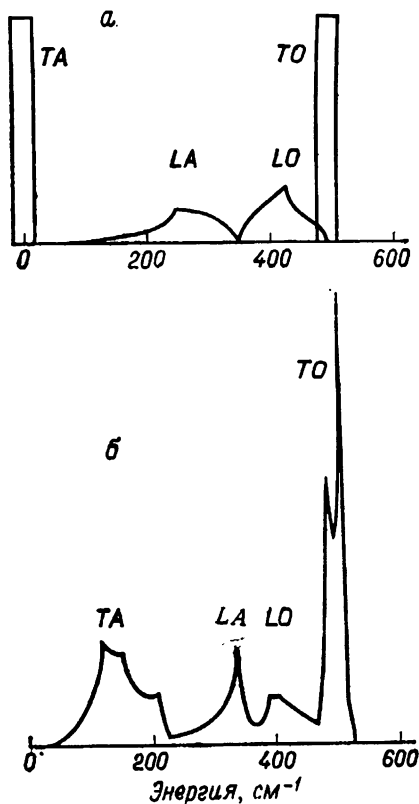
Уизр и Албен [5.61] сформулировали теорему, которая полезна для понимания общих свойств плотности колебательных состояний тетраэдрально связанных твердых тел. Эта теорема может быть применена, например, к приведенному спектру комбинационного рассеяния, показанному на фиг. 5.2 и 5.3.

Теорема Уизера — Албена утверждает, что плотность фононных состояний системы с тетраэдральной координацией с потенциальной энергией (5.8) (потенциалом Китинга) должна иметь вид, представленный в верхней части фиг. 5.12. Характерной особенностью является наличие трех зон состояний: 1) зоны, обозначенной TA , которая в пределе $\beta/\alpha \rightarrow 0$ является дельта-функцией с максимумом на нулевой частоте, 2) зоны, обозначенной TO , которая в том же самом пределе превращается в дельта-функцию максимумом при 8α , и 3) широкой зоны, обозначенной LA и LO , которая имеет такой же вид, что и плотность электронных состояний приведенного ниже «однозонного» гамильтониана, который широко используется для расчета электронных энергетических зон в приближении сильной связи [5.62]

$$H^{(1)} = \alpha \left(4I - \sum_{\Delta} |I\rangle \langle I\Delta| \right). \quad (5.16)$$

Здесь I есть единичный оператор; с каждым узлом решетки связано одно состояние $|I\rangle$. Каждая зона, построенная в виде функции от ω^2 , имеет общее число состояний, равное числу атомов.

В нижней части фиг. 5.12 представлена для сравнения плотность фононных состояний кристалла Si, полученная с помощью подбора соответствующей оболочечной модели к данным по рассеянию нейтронов [5.24]. Очевидно, что даже когда $\beta/\alpha \neq 0$, имеются легко определяемые зоны, соответствующие дельта-функциям TA и TO и состояниям LA и LO «однозонного» гамильтониана. В случае электронных состояний возникают дискуссии по поводу того, какой смысл имеет наблюдавшееся исчезновение в аморфном Ge глубокого минимума между двумя максимумами плотности состояний, даваемой «однозонным» гамильтонианом. Например, некоторые расчеты [5.63] показывают, что минимум исчезает, если присутствуют кольца из пяти связанных атомов наряду с кольцами из шести атомов, соответствующими кристаллическому состоянию. Однако более поздние расчеты для электронных [5.64] и колебательных [5.53] состояний не указывают на исчезновение минимума. Албен [5.65] следующим образом интерпретирует количественную теорию п. 5.1.3 и ее соответствие данным по инфракрасному поглощению и комбинационному рассеянию света в аморфном Si. В спектре аморфного вещества имеются три широких максимума. Максимум в области низких энергий соответствует TA на фиг. 5.12; сильный максимум в области высоких энергий соответствует смешиванию TO -зоны и LO -части спектра «однозонного» гамильтониана; средний максимум соответствует LA -части спектра «однозонного» гамильтониана. Эта идентификация подтверждается подсчетом числа состояний, даваемых расчетной моделью, которая представлена на фиг. 5.9; минимум в области



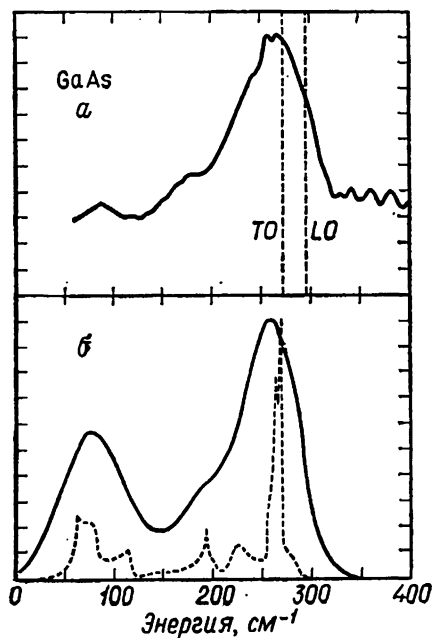
Фиг. 5.12. *a* — фоннный спектр кубического Si со структурой алмаза, следующий из модели Китинга (5.8) с $\alpha = 0,495 \cdot 10^6$ дин/см и $\beta = 0$; δ -функции представлены с некоторой конечной шириной, так чтобы был виден их полный вклад [5.61];

b — фоннный спектр кубического Si со структурой алмаза, полученный с помощью оболочечной модели [5.24] из экспериментальных данных по рассеянию нейтронов.

350 см⁻¹ делит общее число состояний пополам. Подобная идентификация вызывает сомнения относительно правильности существующей в настоящее время структурной интерпретации плотности электронных состояний, указывающей на наличие колец из пяти атомов в аморфном Ge и на отсутствие колец из пяти атомов в аморфном GaAs [5.36, 5.66]. Эта интерпретация основана на предположении, что минимум в плотности состояний, даваемой «однозонным» гамильтонианом, существует при отсутствии колец из пяти атомов и исчезает при их наличии. Однако данные, представленные на фиг. 5.9, указывают, что минимум может существовать при наличии колец из пяти атомов.

5.1.5. Аморфные соединения элементов III—V групп

Спектры комбинационного рассеяния света аморфных соединений элементов III—V групп были получены в нескольких работах [5.20, 5.22, 5.23, 5.26, 5.31, 5.41, 5.67]. В некоторой степени основные результаты, полученные для Si и Ge, также подходят и для соединений элементов III—V групп. Плотность колебательных состояний аморфных веществ в первом приближении, по-видимому, представляет собой уширенный вариант плотности колебательных состояний кристалла, и, так же как и в случае полупроводников IV группы, спектры комбинационного рассеяния имеют структуру, характерную для всего колебательного спектра, а не состоят всего лишь из линий, соответствующих фононам с нулевым волновым вектором, активным в комбинационном рассеянии света. На фиг. 5.13 представлен спектр ком-

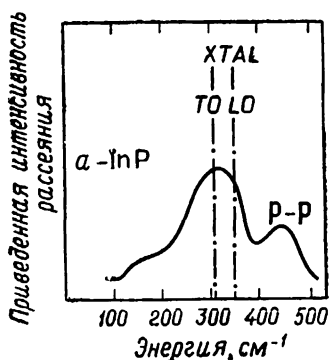


Фиг. 5.13. *a* — приведенный спектр комбинационного рассеяния света аморфного GaAs, полученный из данных при комнатной температуре [5.23].

Штриховые линии указывают положение активных в комбинационном рассеянии света фононов кристалла GaAs;

б — плотность состояний кристаллического GaAs (штриховая линия), полученная с помощью оболочечной модели из данных по рассеянию нейтронов [5.24].

Сплошная линия представляет собой плотность состояний кристалла, уширенную посредством свертки с гауссовой функцией с полушириной 25 см^{-1} [5.23].



Фиг. 5.14. Приведенный спектр комбинационного рассеяния света аморфного InP [5.22].

Вертикальные штрихпунктирные линии указывают положение активных в комбинационном рассеянии света фононов кристалла InP. Максимум, обозначенный P-P вблизи 440 см^{-1} , соответствует связям фосфор—фосфор. Спектр получен при рассеянии назад.

бинационного рассеяния света аморфного GaAs, который сравнивается с плотностью колебательных состояний кристалла без учета и с учетом уширения.

На фиг. 5.14 представлен спектр аморфного InP, на котором можно видеть интересные и пока не выясненные особенности, характерные для многих соединений элементов III—V групп. В добавление к той части спектра, которая характеризует плотность колебательных состояний, имеется также дополнительный широкий максимум, расположенный по энергии слегка выше 400 см^{-1} . Этот максимум приписывается колебаниям фосфор—фосфор. Проблема заключается в том, приписать ли P—P-связи неоднородностям в образце, т. е. осажденному фосфору, или считать, что имеются изолированные P—P-связи, разбросанные по аморфной структуре InP. Существование или отсутствие этих связей является важным неразрешенным вопросом для тех, кто интересуется структурой тетраэдрально связанных аморфных полупроводников. По всей видимости, результатов, полученных только лишь с помощью комбинационного рассеяния света, недостаточно для выяснения этой проблемы [5.36, 5.67].

5.1.6. Аморфный SiC и сплавы элементов IV группы

Были получены спектры комбинационного рассеяния света стехиометрических или почти стехиометрических аморфных SiC [5.68], SiGe [5.33, 5.69] и GeSn [5.31]. Из этих материалов лишь SiC имеет стабильную кристаллическую структуру, хотя и со многими вариантами политипов. SiGe как кристалл суще-

ствуется только в виде сплава. Имеет место лишь очень слабая растворимость Ge в кристаллическом Sn или наоборот. Естественно поэтому думать, что «неправильные связи» наиболее вероятны в аморфных сплавах элементов IV группы, так как в этом случае с точки зрения химии не имеется сильного предпочтения для «подобных связей», как в кристаллических и аморфных соединениях элементов III—V групп. Спектры комбинационного рассеяния света SiC, SiGe и GeSn указывают на существование трех видов связей. Например, спектр SiC [5.68] имеет максимумы, характерные для связей Si—C, а также для связей Si—Si и C—C. Сплавы $Si_{1-x}Ge_x$ исследовались в полной области значений x ($0 \leq x \leq 1$) [5.33], и в них наблюдались три типа связей для всех x , за исключением $x = 0$ или 1. Интересно отметить, что спектры комбинационного рассеяния света могут давать важную информацию о короткодействующих связях, которую в общем случае трудно получить с помощью дифракционных измерений [5.69].

5.2. Аморфные халькогены и халькогениды

В этом разделе обсуждаются спектры комбинационного рассеяния стеклообразных полупроводников, содержащих S, Se или Te. Мы сначала проведем классификацию типов рассматриваемых материалов, а затем обсудим молекулярную интерпретацию их спектров. Затем будут рассмотрены по очереди три класса материалов: элементарные халькогены, халькогениды мышьяка и халькогениды германия.

5.2.1. Элементы IV группы в аморфных полупроводниках

В противоположность описанным выше тетраэдрально связанным полупроводникам многие из халькогенов и халькогенидов являются стеклами в точном значении этого слова. Они могут быть получены посредством охлаждения расплава и имеют определенную температуру перехода в стеклообразное состояние, при которой происходит размягчение. Кроме того, они могут иметь непрерывный набор свойств, — от свойств, характерных для стеклообразного твердого тела, до свойств настоящей невязкой жидкости. В некоторых случаях (например, Te и $Ge_{1-x}Te_x$) область существования аморфной фазы, зависящая от состава и температуры, может быть расширена посредством процессов осаждения, аналогичных процессам, описанным в п. 5.1.1. Здесь, как и для тетраэдрально связанных материалов, колебательные спектры изучаются в основном в связи со структурой. Изучение аморфных халькогенидов и их соедине-

ний имеет также технологическое значение. Аморфные Se и $As_{1-x}Se_x$ используются в ксерографических процессах [5.70]; из стекол на основе халькогенида мышьяка изготавливаются линзы, окна и другие компоненты для инфракрасной оптики [5.71]; халькогениды на основе Ge—Te часто применяются как главные компоненты сплавов, которые перспективны для использования в качестве переключающих и запоминающих элементов электронных схем [5.72]. Все эти применения зависят от расположения атомов в структуре; спектроскопия комбинационного рассеяния света и инфракрасная спектроскопия широко использовались для идентификации расположения атомов, а также его изменений при внешних воздействиях.

Главное внимание мы уделим трем типам материалов. Сначала обсудим элементарные аморфные халькогены S, Se и Te [5.1]. Только жидкая фаза серы является аморфной; твердая фаза имеет различные аллотропические кристаллические формы. Селен в своих кристаллических формах является либо моноклинным с кольцами из восьми атомов, упакованными различными способами, что приводит к образованию различных аллотропических модификаций, либо он является тригональным с бесконечными геликоидальными цепочками, плотно упакованными параллельно одной оси. Кристаллический теллур состоит из цепочек и имеет обычно такую же структуру, что и тригональный селен. Исследование комбинационного рассеяния света в этих веществах проводилось с целью обнаружения остатков кристаллических структурных элементов в аморфных формах.

Затем мы обсудим стекла с мышьяком, As_2S_3 и As_2Se_3 [5.1], которые имеют соответствующие кристаллические фазы, представляющие собой слоистые структуры, состоящие из сильно связанных пирамидоподобных элементов AH_3 , где $X = S$ или Se , которые расположены в каждой плоскости. Плоскости в свою очередь только слабо связаны друг с другом. Измерения деполяризации спектров комбинационного рассеяния света и расчеты на основе четырехатомной модели показали, что эти стекла являются почти молекулярными, хотя и приведенные спектры комбинационного рассеяния выглядят подобно уширенной функции плотности состояний кристалла. Другим подтверждением остаточных молекулярных свойств является свойство дополнительности в активности в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии света.

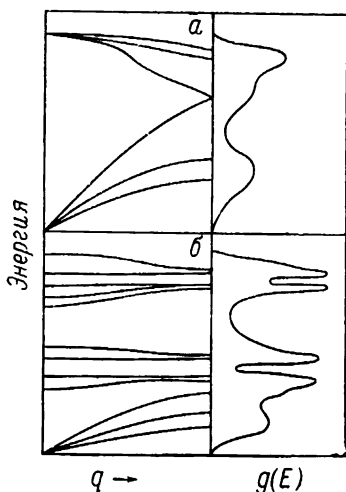
И наконец, мы рассмотрим халькогениды германия $Ge_{1-x}Y_x$, где x указывает содержание S, Se или Te. Основное внимание здесь будет сконцентрировано на нескольких иных вопросах, так как существуют еще значительные противоречия по поводу типа ближнего порядка, существующего в аморфных сплавах $Ge_{1-x}Y_x$. Двумя конкурирующими моделями являются молекулярные

группы GeY_2 с атомами Ge с координационным числом четыре и атомами халькогенов с координационным числом два и группы, в которых атомы Ge и халькогенов имеют координационное число три. Вторым случаем аналогичен кристаллам со структурой мышьяка, так как при $x = 0,5$ соединения $\text{Ge}_{1-x}\text{Y}_x$ имеют в среднем по пять валентных электронов на атом и, таким образом, подобны элементам V группы.

5.2.2. Интерпретация спектров комбинационного рассеяния света на основе молекулярных моделей

Мы видели, что спектры комбинационного рассеяния света тетраэдрально связанных аморфных полупроводников могут быть интерпретированы на основе полной плотности колебательных состояний трехмерной сетки, которая связывает движения атомов. Традиционный подход к изучению колебательных спектров халькогенов и халькогенидов использует молекулярную точку зрения. Луковский и сотр. [5.13, 5.73—5.75] подробно обсудили относительные преимущества молекулярного подхода для изучения различных аморфных систем по отношению к подходу, основанному на плотности состояний. Они указали, что спектры комбинационного рассеяния молекулярных твердых тел часто имеют более резкие максимумы, чем максимумы, которые можно интерпретировать с помощью функции плотности состояний. Бродский и др. [5.47] и Смит и др. [5.76] показали, что в молекулярном подходе имеются ограничения, обусловленные взаимодействиями в твердом теле, и что даже для предположительно молекулярных твердых тел, таких, как аморфные Se и Te, применим подход, основанный на плотности состояний.

Молекулярные колебания могут наблюдаться с наибольшей вероятностью в спектрах комбинационного рассеяния света тех аморфных твердых тел, которые образованы из идентифицируемых, но слабо связанных между собой небольших молекулярных элементов [5.13]. Например, тетраэдрально связанные материалы, подобные кремнезему (аморфный SiO_2), являются подходящими кандидатами для молекулярного анализа вследствие относительной «мягкости» силовых постоянных для изгиба связей, соответствующих кислородным атомам, которые соединяют сильно связанные тетраэдры SiO_4 . Это противоположно случаю немолекулярного аморфного кремния, в котором соединяющие атомы Si являются такими же, что и центральные атомы тетраэдральных элементов SiSi_4 . Таким образом, для объяснения спектра α — Si необходимы полностью связанные моды, в то время как некоторые особенности спектра α — SiO_2 в области высоких частот можно интерпретировать как молекулярные по природе.



Фиг. 5.15. Схематическое представление дисперсионных кривых (слева) и плотности колебательных состояний (справа) для твердых тел, которые могут изучаться посредством подхода, основанного на плотности состояний (*а*), или посредством молекулярного подхода (*б*).

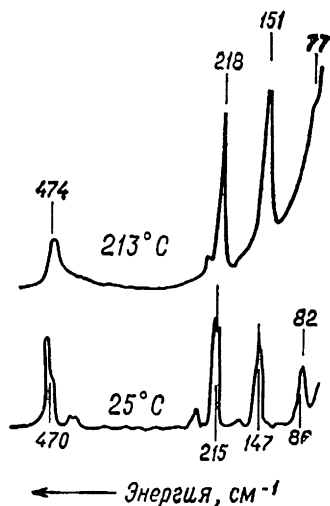
С формальной точки зрения нет очень большого различия между этими двумя подходами. На фиг. 5.15 схематически показано, как дисперсионные кривые и функции плотности состояний могут выглядеть в двух экстремальных случаях. Представленные дисперсионные кривые соответствуют простым кристаллам либо с молекулярными элементами (фиг. 5.15, *б*), либо без них (фиг. 5.15, *а*).

Посредством сглаживания функции $g(E)$, уничтожающего резкие сингулярности в критических точках, которые обусловлены лишь наличием дальнего порядка, мы привели $g(E)$ в соответствие с аморфным веществом. Взаимосвязь между атомами на фиг. 5.15, *а* проявляется в относительной ширине полос, соответствующих каждой ветви. В энергетическом пространстве ни акустические, ни оптические ветви не являются узкими. На фиг. 5.15, *б* иная ситуация. Здесь разделению групп на молекулярные элементы соответствуют почти прямые, параллельные оси абсцисс ветви оптических колебаний. Следовательно, эти ветви занимают лишь небольшую часть энергетического пространства. В правой части фиг. 5.15 отчетливо видно, что широкие зоны соответствуют широким максимумам в $g(E)$ и, следовательно, в спектрах комбинационного рассеяния света, в то время как узкие зоны соответствуют узким максимумам молекулярного типа в $g(E)$ и, следовательно, в спектрах комбинационного рассеяния света. Спектры комбинационного рассеяния

реальных молекулярных систем обычно содержат эти сравнительно резкие и идентифицируемые характеристические максимумы, которые могут быть использованы для определения молекулярных элементов и характера близкого упорядочения в них. Естественно, что многие авторы пытались использовать аналогичные подходы для интерпретации спектров аморфных твердых тел. Ниже мы обсудим некоторые преимущества и недостатки молекулярного подхода.

5.2.3. Комбинационное рассеяние света в аморфных S, Se и Te

Сера как твердое тело имеет много аллотропических кристаллических форм, но наиболее изученной с помощью комбинационного рассеяния света является ромбическая форма [5.77—5.80]. Ромбическая сера состоит из связанных восьмиатомных колец (S_8), которые являются молекулярными элементами. С помощью комбинационного рассеяния света можно было идентифицировать кольца S_8 в аморфной (т. е. жидкой) сере, так как относительная величина внутримолекулярных ковалентных сил много больше сил межмолекулярных взаимодействий как в кристаллической, так и в жидкой фазах. На фиг. 5.16 представлены данные Уорда [5.77] для кристаллической серы при 25°C и жидкой серы при 213°C . Кристаллические колебательные моды

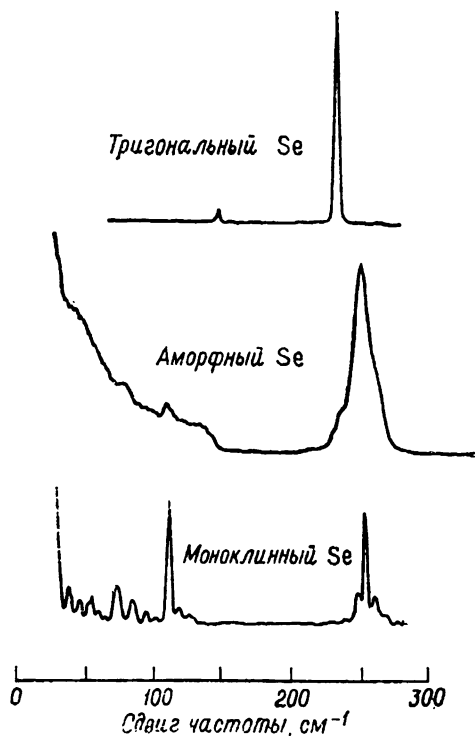


Фиг. 5.16. Спектры комбинационного рассеяния света серы при двух температурах [5.77].

При 25°C сера является кристаллом, при 213°C — жидкостью (аморфным веществом).

с частотами свыше 75 см^{-1} являются внутримолекулярными [5.79] и хорошо сохраняются в жидкой фазе с некоторым уширением, но с очень малым частотным сдвигом. Таким образом, сера является идеальным примером, соответствующим молекулярному случаю (п. 5.2.2). Детали относительно классификации колебаний могут быть найдены в [5.77, 5.78].

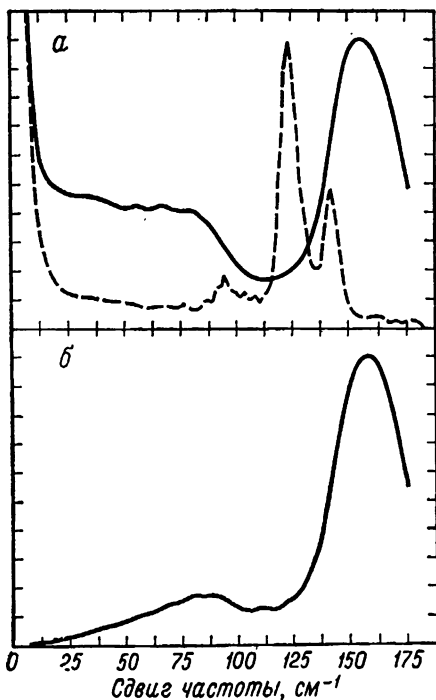
Успех молекулярного подхода в случае серы стимулировал многих авторов ранних работ попытаться использовать аналогичный подход для Se с целью различения колец Se от длинных геликоидальных цепочек [5.82—5.85]. На фиг. 5.17 представлена первоначальная интерпретация спектра комбинационного рассеяния аморфного Se. Представленные спектры получены при температуре жидкого гелия и соответствуют тригональному (цепочки), α -моноклинному (кольца) и аморфному Se [5.84]. Максимум при 235 см^{-1} в верхнем спектре характеризует цепочки в тригональном Se. Структура вблизи 255 см^{-1} в нижнем спектре характеризует кольца в моноклинном α -Se. Следующим



Фиг. 5.17. Спектры комбинационного рассеяния света селена в трех фазах: тригональный кристалл, аморфное вещество и моноклинный кристалл [5.84].

шагом в рассуждении было идентифицировать главный пик в спектре аморфного Se (средний спектр) как смесь пиков 235 и 255 см^{-1} и заключить, что аморфный Se имеет смесь колец и цепочек [5.82, 5.84]. В дальнейшем анализе из спектров комбинационного рассеяния света попытались определить концентрацию колец в аморфных сплавах Se—S, Se—Te и Se—As [5.85]. Хотя имеются достаточные основания [5.86, 5.87] предполагать, что в аморфном Se присутствуют как кольца, так и цепочки, мы увидим из последующего обсуждения, что спектр комбинационного рассеяния света не может быть с полной достоверностью интерпретирован столь простым образом. В сущности проблема состоит в том, что частоты, которые характеризуют кольца или цепочки в одном кристаллическом окружении, не обязательно остаются неизменными, когда кольца и цепочки переносятся в новое окружение, такое, как другая кристаллическая полиморфная фаза или аморфное состояние [5.47, 5.76, 5.88].

Обычно считается, что отношение числа колец к числу цепочек в аморфном Se изменяется при плавлении и может также зависеть от таких параметров приготовления, как скорость охлаждения и температура расплава — при приготовлении из расплава [5.87] или температура подложки — при приготовлении осаждением из пара [5.89]. Смит и др. [5.76] наблюдали, что относительный вклад максимумов 235 и 255 см^{-1} в главный максимум не изменялся, когда аморфный Se нагревался до температуры выше температуры перехода в стеклообразное состояние. Такое же явление было обнаружено на различных больших образцах аморфного Se, приготовленных при разных скоростях охлаждения, и на тонкопленочных образцах, осажденных из паровой фазы на подложки при низких температурах порядка 80 К или при высоких — порядка 320 К. При таком разнообразии условий изменения в спектрах комбинационного рассеяния света, обусловленные различным вкладом колец и цепочек, должны были бы наблюдаться, если первоначальная интерпретация является верной. По-видимому, как кольца, так и цепочки дают вклад в спектр комбинационного рассеяния света аморфного Se, но частоты в спектре рассеяния, которые им соответствуют, неразличимы. Как кольца, так и цепочки имеют ковалентно связанные атомы с координационным числом, равным двум. Угол связи в обоих случаях составляет около 105°. Доминирующий максимум вблизи 255 см^{-1} может быть хорошо объяснен посредством расчета, основанного на молекулярных силах [5.13, 5.73, 5.75, 5.88] в трехатомной группе с двумя связями, направленными под углом 105°. Если учесть также межмолекулярные силы (взаимодействие цепочка — цепочка), то можно рассчитать частотные сдвиги в тригональном кристаллическом



Фиг. 5.18. Спектры комбинационного рассеяния света теллура.

а—спектр комбинационного рассеяния света аморфного (сплошная линия) и поликристаллического (штриховая линия) теллура [5.47] (данные получены при рассеянии назад);
б—приведенный спектр комбинационного рассеяния света аморфного Те.

Se [5.75, 5.88], которые, как было обнаружено, согласуются с верхним спектром на фиг. 5.17. Как моноклинная, так и аморфная фазы предположительно имеют очень малые межмолекулярные вклады.

В случае Те имеется еще большее различие между изолированными цепочками в аморфной фазе и плотноупакованными связанными цепочками тригонального кристалла. На фиг. 5.18, *а* представлен спектр комбинационного рассеяния света [5.47] аморфного и поликристаллического Те, полученный при 77 К. Аморфный Те кристаллизуется при 280 К, поэтому было необходимо готовить и поддерживать аморфный образец при низкой температуре. На фиг. 5.18, *б* показан приведенный спектр комбинационного рассеяния света (5.5) аморфного Те. Наиболее важной особенностью приведенного спектра является то, что, подобно *а* — Si и *а* — Ge, спектр рассеяния в общих чертах похож на спектр полной плотности колебательных состояний и что в отличие от *а* — Si и *а* — Ge этот спектр отличается

от уширенной функции плотности состояний соответствующего кристалла [5.90]. Действительно, главный вклад в аморфный спектр имеет место вблизи широкого пика при 157 см^{-1} , частоте, которая заметно выше, чем любое однофононное возбуждение в кристалле Te . Низкотемпературные исследования фононного спектра кристалла показывают, что плотность состояний имеет максимум вблизи 130 см^{-1} . Оптические фононы с волновыми векторами вблизи центра зоны, активные в комбинационном рассеянии света, соответствуют максимумам 123 и 143 см^{-1} , наблюдаемым в спектре поликристаллического образца, представленном на фиг. 5.18. Бродский и др. [5.47] объяснили различие в колебательных частотах межцепочечными тормозными эффектами, которые сильнее понижают частоты колебаний в плотно и регулярно упакованной тригональной структуре, чем в неупорядоченной структуре. Луковский и Мартин [5.73, 5.75, 5.88] рассчитали межмолекулярные и внутримолекулярные вклады для Se и Te в аморфной и кристаллической фазах. Их модель объясняет наблюдавшиеся различия между частотами почти свободных колебаний цепочек или колец в аморфных Se и Te и частотами колебаний тех же молекулярных единиц в кристаллах, где имеются заметные межмолекулярные взаимодействия.

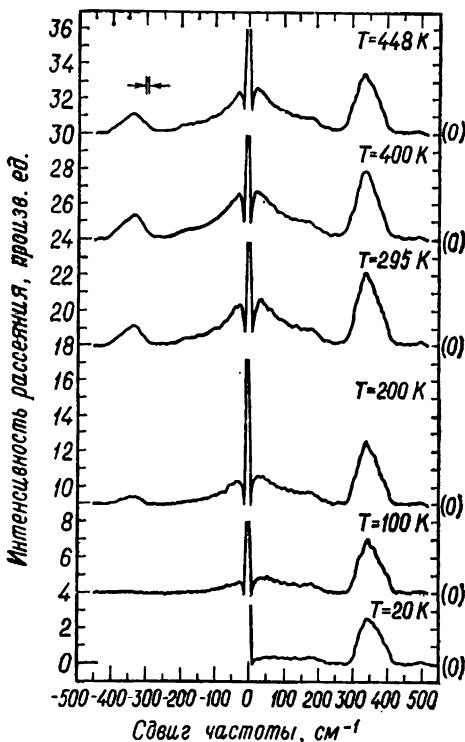
Хотя в настоящее время интерпретация спектров комбинационного рассеяния света α — Se не позволяет нам сделать твердых заключений по поводу важного вопроса об относительной статистике колец и цепочек, есть вероятность, что необходимая информация может быть получена с помощью резонансного комбинационного рассеяния света. Резонансное комбинационное рассеяние света с частотами падающих фотонов вблизи резонансных электронных переходов [5.89], характерных для конфигураций в виде колец или цепочек, может послужить подходящим методом.

5.2.4. Сульфид мышьяка и соответствующие стекла

Сульфид мышьяка As_2S_3 и селенид мышьяка As_2Se_3 изучались в течение нескольких лет посредством комбинационного рассеяния света и инфракрасной спектроскопии в кристаллической [5.91, 5.92] и стеклообразной [5.93—5.100] фазах. Большой интерес представляют колебания атомов в кристалле, так как кристаллы являются слоистыми структурами с большими силами внутри слоев и слабыми силами между слоями. Таким образом, соединения мышьяка образуют молекулярные кристаллы и подобны сере [5.80]. Недавние измерения, проведенные Коблиской и Солином [5.96—5.98], а также Финкманом и др. [5.48, 5.100], показали, что спектры комбинационного рассеяния света аморфных As_2S_3 и As_2Se_3 могут быть интерпретированы как по-

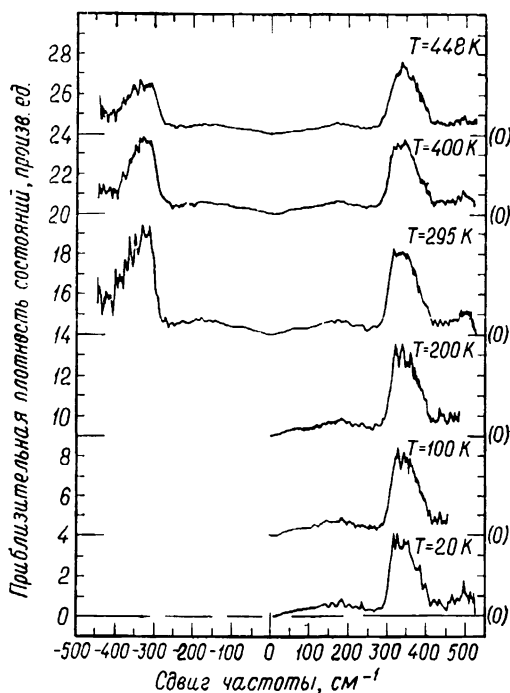
средством подхода, основанного на приведенной плотности колебательных состояний [5.15], так и посредством молекулярной модели Луковского и Мартина [5.73]. Причиной подобного положения является то, что главный вклад в плотность состояний дают колебания молекулярного типа, даже в кристаллической фазе.

На фиг. 5.19 [5.97] представлена температурная зависимость стоксовых и антистоксовых спектров комбинационного рассеяния света стекла As_2S_3 в интервале температур от 20 до 448 К. Низкочастотный пик при 30 см^{-1} является ложным пиком, обусловленным частотой и температурной зависимостью множителей в (5.2) и (5.3). В приведенных спектрах не существует низкочастотного пика. Приведенные спектры (фиг. 5.20) в основном не зависят от температуры и, таким образом, подтверждают правильность метода Шукера и Гамона [5.15] для приведения



Фиг. 5.19. Спектры комбинационного рассеяния света аморфного As_2S_3 , записанные при указанных температурах [5.98].

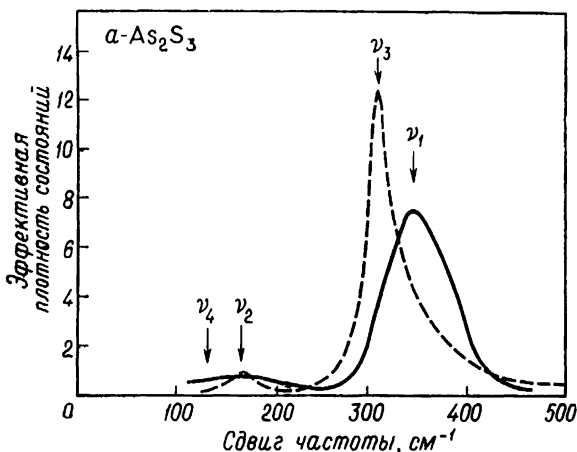
Данные получены при рассеянии на угол 90° в прозрачном образце. Падающее и рассеянное излучения поляризованы перпендикулярно плоскости рассеяния. Вблизи рэлеевской линии изменена шкала интенсивности рассеяния.



Фиг. 5.20. Приведенный спектр комбинационного рассеяния света аморфного As_2S_3 , полученный из данных, представленных на фиг. 5.19.

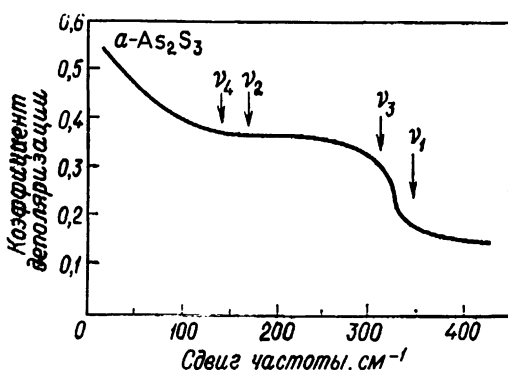
спектров в стеклах. Как указывалось выше в п. 5.1.2, подобные ложные низкочастотные пики наблюдались в оксидных стеклах и вплоть до недавнего времени неправильно интерпретировались как максимумы в колебательных спектрах. Особенно важно соблюдать осторожность при анализе низкочастотного спектра в As_2S_3 вследствие существования колебательных мод, соответствующих колебаниям «жестких слоев» [5.92], в частотной области ниже 75 см^{-1} . Кроме того, в настоящее время ведется дискуссия по поводу излишней удельной теплоемкости в стеклах, и большая часть моделей основана на деталях низкочастотного колебательного спектра [5.101]. Финкман и др. [5.100] провели измерения, подобные представленным на фиг. 5.19 и 5.20, при температурах вплоть до 1040 К. Они обнаружили, что даже в расплавленном состоянии в As_2S_3 частоты максимумов и их ширины в спектрах комбинационного рассеяния света остаются неизменными. По их утверждению, это указывает на сохранение слоистой структуры [5.102] с молекулярными колебаниями пирамидальных единиц AsS_3 и водоподобных молекул As_2S внутри слоев [5.73, 5.93].

Другое доказательство сохранения молекулярных правил отбора в комбинационном рассеянии света в As_2S_3 было дано Луковским [5.13, 5.95]. Как указывалось в рассуждениях, представленных в разд. 5.1, подтверждением подхода, основанного на плотности состояний, является то, что приведенный спектр комбинационного рассеяния подобен плотности колебательных состояний, за исключением огибающей функции, обусловленной медленно меняющимся множителем, описывающим вклад различных матричных элементов. Поэтому следует ожидать, что инфракрасный спектр поглощения также можно свести к подобной эффективной плотности состояний, которая должна иметь примерно такой же вид, что и приведенный спектр комбинационного рассеяния [5.27]. Мы уже показали, что это имеет место для $a\text{-Si}$ и $a\text{-Ge}$. Однако, как следует из фиг. 5.21, существует взаимодополняемость эффективных плотностей состояний, полученных с помощью комбинационного рассеяния света и инфракрасного поглощения. В высокочастотной области, в которой мы считаем колебания более локализованными [5.13], применима молекулярная модель. Эта модель дает две колебательные моды, растягивающие связи, одна из которых является антисимметричной и более активной в инфракрасном поглощении, другая, симметричная мода, более активна в комбинационном рассеянии света [5.95]. Другой проверкой сохранения молекулярного характера локальных колебаний является исследо-



Фиг. 5.21. Сравнение приведенного спектра комбинационного рассеяния света (сплошная линия) аморфного As_2S_3 с инфракрасным спектром поглощения (штриховая линия) $\omega^2\epsilon_2$, который также дает эффективную плотность состояний [5.95].

Стрелки указывают частоты колебаний молекулы AsS_3 .



Фиг. 5.22. Частотная зависимость коэффициента деполаризации аморфного As_2S_3 [5.98].

Стрелки указывают частоты колебаний молекулы AsS_3 [5.95].

вание деполаризации спектра комбинационного рассеяния света. Коблилка и Солин [5.98] измерили отношение рассеяния в поляризациях HV и VV в аморфном As_2S_3 , и полученный ими результат представлен на фиг. 5.22. Как и ожидалось, симметричные колебания более высокой частоты дают почти поляризованное рассеяние, что следует из уменьшения коэффициента деполаризации в области максимума рассеяния (ср. фиг. 5.21 и 5.22).

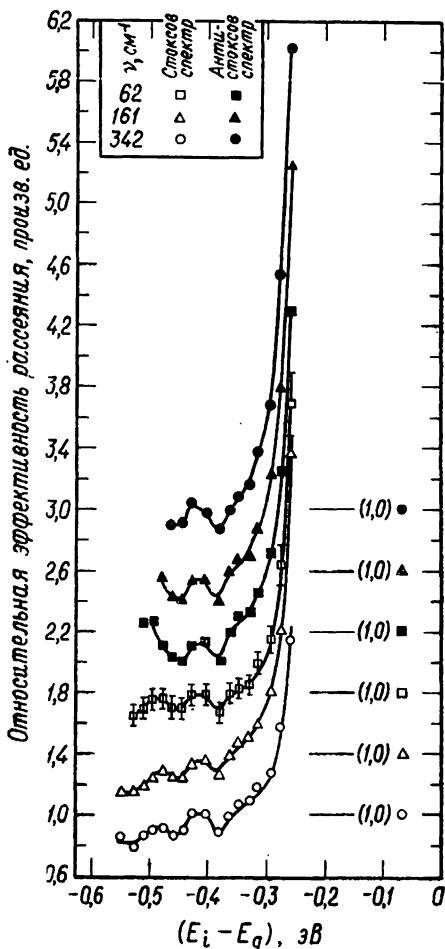
До настоящего времени резонансное комбинационное рассеяние света наблюдалось лишь в единственном аморфном полупроводнике — сульфиде мышьяка. Коблилка и Солин [5.96] использовали лазер фиксированной частоты и изменяли положение края поглощения образца посредством изменения температуры. Хотя характеристическая энергия, соответствующая краю поглощения, является несколько произвольной величиной, Коблилка и Солин выбрали эту энергию в следующем виде:

$$E_g(T) = [2,32 + 6,70 \cdot 10^{-4}(300 - T)] \text{ [эВ]}, \quad (5.17)$$

где T — температура, при которой проводились измерения. Энергетическая щель при комнатной температуре $E_g(300) = 2,32$ эВ не является столь хорошо определенной величиной, как в кристаллах, но она может быть полезна при обработке данных. На фиг. 5.23 представлена зависимость нормированной эффективности комбинационного рассеяния света от энергии падающего фотона, отсчитанной от E_g (5.17). Представлены эффективности рассеяния в трех различных областях спектра комбинационного рассеяния света, приведенного на фиг. 5.19, а именно при 62 , 161 и 342 см^{-1} как для стоксова, так и для антистоксова рассеяния. Очевидно, что существуют эффект возрастания рассея-

ния вблизи E_g , а также более слабые эффекты неизвестной природы в области от 0,4 до 0,5 эВ ниже края поглощения. Пока еще нет теории для анализа резонансного рассеяния света в аморфных полупроводниках.

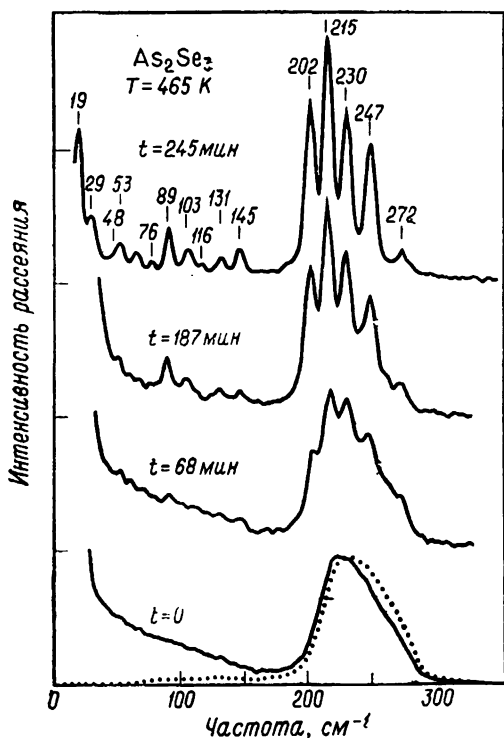
С помощью комбинационного рассеяния света изучалось развитие во времени процесса кристаллизации As_2Se_3 [5.48]. Кристаллизация в температурной области выше перехода в



Фиг. 5.23. Спектры резонансного комбинационного рассеяния света аморфного As_2S_3 , полученные при рассеянии на угол 90°

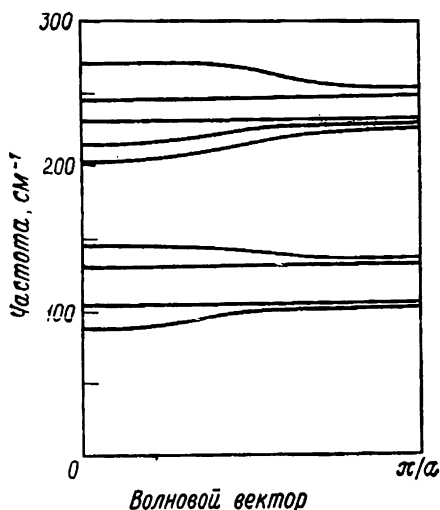
Резонанс достигался посредством температурной подстройки спектра поглощения света. Величины, откладываемые по оси абсцисс, измерялись по отношению к величине E_g , определяемой (5.17). Интенсивность рассеяния измерялась при частотных сдвигах, указанных на вставке [5.96].

стеклообразное состояние T_g и ниже температуры плавления T_m происходила только в том случае, когда стекло подвергалось воздействию света. As_2Se_3 является чрезвычайно стабильным стеклом и обычно не кристаллизуется в темноте в данном температурном интервале. Освещение осуществлялось тем же самым лазерным лучом (длина волны 5145 Å), который использовался для исследования рассеяния. На фиг. 5.24 показано, что спектр комбинационного рассеяния постепенно со временем превращается из спектра аморфного As_2Se_3 в спектр кристаллического As_2Se_3 . Исследуя сдвиг плотности спектра в процессе кристаллизации, Финкман и др. [5.48] обнаружили, что фононные дисперсионные кривые кристалла As_2Se_3 более тесно сгруппированы в области края зоны Бриллюэна, чем в центре зоны. На фиг. 5.25 представлено схематическое изображение их выводов. Они смогли прийти к таким заключениям, потому что спектр кристалла дает информацию только о фононах в центре



Фиг. 5.24. Изменения в спектре комбинационного рассеяния света As_2Se_3 в процессе кристаллизации.

Пунктирная линия представляет собой приведенный спектр аморфного As_2Se_3 [5.48].



Фиг. 5.25. Схематическое представление дисперсионных кривых кристалла As_2S_3 , полученных из данных, представленных на фиг. 5.24.

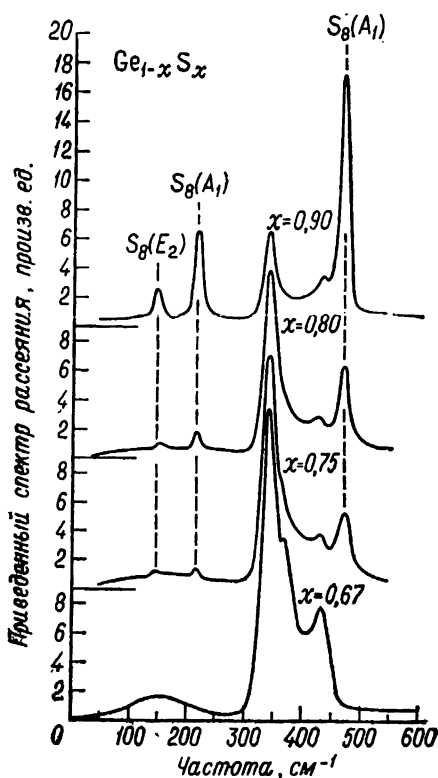
Дисперсионные кривые, слабо зависящие от волнового вектора, представлены как горизонтальные линии [5.48].

зоны, в то время как спектр аморфного состояния характеризует плотность состояний, и большой вклад в него дают колебания с волновым вектором вблизи края зоны вследствие возрастания фазового объема при увеличении волнового вектора.

Методы, использующие временное развитие комбинационного рассеяния света, должны найти широкое применение при исследовании халькогенидных стекол, в которых существует интересное явление фотокристаллизации [5.103]. Здесь, как и в тетраэдральных полупроводниках, с помощью комбинационного рассеяния света можно определять присутствие кристаллической фазы. Кроме того, в некоторых случаях в сложных стеклах можно определять разделение фаз. Например, As_2Te_3 более трудно приготовить в стеклообразной фазе, чем As_2S_3 или As_2Se_3 . Комбинационное рассеяние света использовалось для исследования сегрегации аморфного или кристаллического Te [5.47].

5.2.5. Структура халькогенидов германия

Комбинационное рассеяние света исследовалось в трех стеклообразных системах германиевых халькогенидов $\text{Ge}_{1-x}\text{Y}_x$, где $\text{Y} = \text{S}, \text{Se}$ или Te . Наибольшее число результатов получено на сплавах, богатых халькогенами ($x > 0,5$), с выделением наиболее стабильной области формирования стекла вблизи $x = 2/3$.



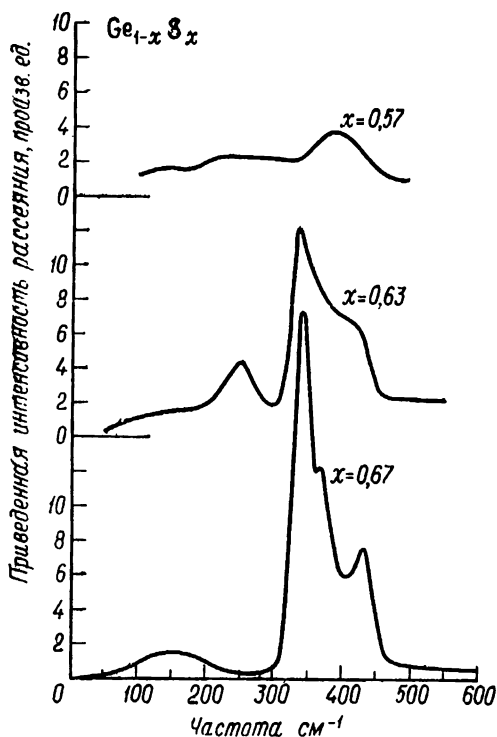
Фиг. 5.26. Спектры комбинационного рассеяния света аморфного $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ для составов, богатых серой, сравниваемые со спектром GeS_2 [5.105].

Указаны максимумы, соответствующие молекулам S_8 .

В случае GeY_2 структура исследована с помощью комбинационного рассеяния света [5.104—5.107] и других методов [5.108, 5.109] и представляет собой атомы Ge с координационным числом четыре и атомы халькогенов с координационным числом два, расположенные в тетраэдрах GeY_4 , причем атомы Y соединяют тетраэдры между собой. В данном случае имеется аналогия со структурой аморфного кварца [5.110].

Существуют предположения, что в случае сплавов, содержащих больше германия, чем при $x = 2/3$, когда x приближается к $1/2$, координационное число может равняться трем. Возможно, в действительности имеется большое число атомов Ge и халькогенов с координационным числом три.

Луковский и др. [5.104, 5.105] изучали спектры инфракрасного поглощения и комбинационного рассеяния света $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ в области $0,55 < x < 0,90$. Они учитывали тот факт (п. 5.2.4),



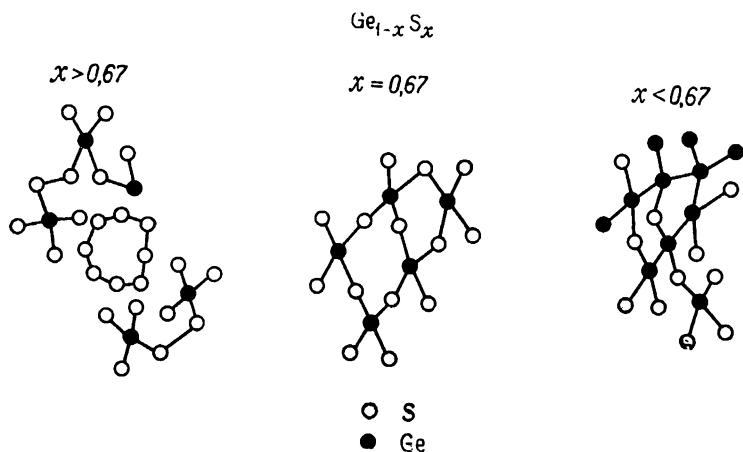
Фиг. 5.27. Спектры комбинационного рассеяния света аморфного $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ для составов, богатых германием, сравниваемые со спектром GeS_2 [5.105].

что в случае молекулярных колебаний может существовать дополнительность между активностью в инфракрасном поглощении и комбинационном рассеянии света, которая может быть использована для выбора одной из структурных моделей. В этом случае полезны были также спектры деполяризации рассеяния, но они не были полностью надежными из-за оптических неоднородностей в некоторых образцах. Сначала Луковский и др. [5.105] показали (фиг. 5.26 или 5.27), что в спектре комбинационного рассеяния света стекла GeS_2 ($x=0,67$) имеется сильно поляризованный максимум 342 см^{-1} , который вместе с максимумом 367 см^{-1} в инфракрасном поглощении характерен для тетраэдрального элемента GeS_4 . Максимум 342 см^{-1} может наблюдаться в спектрах комбинационного рассеяния в стеклах другого состава. Например, максимум 342 см^{-1} (фиг. 5.26) присутствует во всех стеклах с большим содержанием серы ($x > 0,67$). Кроме того, в спектрах стекол с большим содержанием серы имеются максимумы, характерные для колец S_8 . Дан-

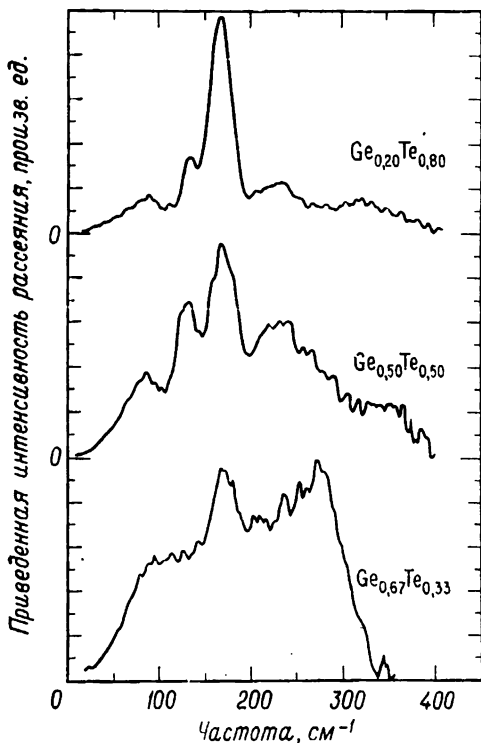
ные по инфракрасному поглощению использовались для обнаружения присутствия колец при образовании S—S-связей между атомами Ge. На фиг. 5.27 представлены спектры некоторых составов, богатых Ge (по сравнению с GeS_2). Имеет место постепенное исчезновение характерного для GeS_4 максимума при возрастании содержания Ge. Эти результаты интерпретируются на основе модели с ограниченной беспорядочной сеткой [5.111] с тетраэдрами GeS_4 , GeS_3Ge , GeS_2Ge_2 , GeSGe_3 и GeGe_4 , которые дают постепенно возрастающее число связей Ge—Ge. Ограниченное число составов, исследовавшихся авторами, не позволило сделать определенных выводов о возможности существования координационного числа, равного трем, в области составов, близких к GeS ($x = 0,5$). На фиг. 5.28 схематически представлены выводы о структуре $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ [5.105].

Тронк и др. [5.106] изучали область составов стекол $\text{Ge}_{1-x}\text{Se}_x$, богатых Se ($x > 0,67$), с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света совместно с измерениями края основного оптического поглощения. Они заключили, что для этой системы также не существует связей Ge—Ge и что излишек Se размещается посредством нарушения последовательностей Ge—Se—Ge. К настоящему времени они не смогли провести измерений в области $x < 0,6$ для проверки гипотезы о существовании координационного числа, равного трем.

Спектры комбинационного рассеяния света и инфракрасные спектры $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ были получены Фишером и др. [5.107] в области составов $0,33 < x < 0,8$. Они рассмотрели вопрос о коор-



Фиг. 5.28. Схематическое представление модели аморфных сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{S}_x$ с составами, богатыми германием ($x < 0,67$), GeS_2 ($x = 0,67$) и серой ($x > 0,67$) [5.105].



Фиг. 5.29. Приведенные спектры комбинационного рассеяния света аморфных сплавов $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$ для трех значений x [5.107].

динации в аморфном GeTe ($x=0,5$). На фиг. 5.29 представлены их данные для экстремальных значений x и для $x=0,5$. Авторы интерпретировали эти данные на основе вкладов связей $\text{Ge}-\text{Te}$ ($\approx 230 \text{ см}^{-1}$), $\text{Te}-\text{Te}$ (≈ 85 и $\approx 165 \text{ см}^{-1}$) и $\text{Ge}-\text{Ge}$ (275 см^{-1}). Поскольку они смогли интерпретировать все свои результаты, считая, что координационное число Te равно двум и координационное число Ge равно четырем, они исключили возможность существования координационного числа, равного трем. Тот факт, что в большом диапазоне составов спектры непрерывно переходят друг в друга, также подтверждает их заключение. Однако по изложенным ниже причинам мы все же считаем, что существование или отсутствие координационного числа, равного трем, при $x=0,5$ является вопросом нерешенным.

Важно иметь лучше контролируемые, чем состав, экспериментальные параметры, чтобы получить с помощью комбинационного рассеяния света действительно однозначные заключения о структуре. В то время как зависимость различных коле-

баний, активных в комбинационном рассеянии света, от состава является важным шагом для построения структурных моделей сплавов $a - \text{Ge}_{1-x}\text{X}_{2x}$ и $a - \text{As}_{2(1-x)}\text{X}_{3x}$, существенна также проверка самосогласованности модели посредством, например, определения зависимости спектров от температуры и давления. Независимость спектров комбинационного рассеяния $a - \text{Se}$ от температуры приготовления образцов привела Бродского и др. [5.47] к предположению о модели со смесью колец и цепочек, так как считается, что отношение числа колец к числу цепочек зависит от температуры приготовления [5.87].

Благодарность

В этой главе изложены идеи, сформировавшиеся в течение нескольких лет во многих дискуссиях и беседах с моими коллегами. Я особенно благодарен Р. Албену, Е. Бурштейну, Г. Луковскому, Дж. Е. Смигу мл. и Д. Уиэру за их интерес, сотрудничество и помощь при написании этой главы.

Литература

- 5.1. *Mott N. F., Davis E. A.*, Electronic Processes in Non-Crystalline Materials, Oxford University Press, London, 1971. (Имеется перевод: *Н. Мотт, Э. Дэвис*, Электрические процессы в некристаллических веществах, изд-во «Мир», 1974.)
- 5.2. *Stuke J., Brenig W.* (Eds.), Proc. 5th Intern. Conf. Liquid and Amorphous Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974.
- 5.3. *Ziman J. M.*, J. Phys. C2, 1704 (1969).
- 5.4. *Bell R. J.*, Rep. Progr. Phys., 35, 1315 (1972).
- 5.5. *Dean P.*, Rev. Mod. Phys., 44, 127 (1972).
- 5.6. *Wong J., Angell C. A.*, Appl. Spectrosc. Rev., 4, 155 (1971).
- 5.7. *Hass M.*, J. Phys. Chem. Solids, 31, 415 (1970).
- 5.8. *Grant W. B., Schulz H., Hüfner S., Pelzl J.*, Phys. Stat. Sol. (b), 60, 331 (1973).
- 5.9. *Balkanski M.* (Ed.), Proc. 2nd Intern. Conf. Light Scattering in Solids, Paris, 1971, Flammarion, Paris, 1971, Chapter IV.
- 5.10. *Chaudari P., Cuomo J., Gambino R. J.*, Appl. Phys. Letters, 22, 337 (1973).
- 5.11. *Hooper H. O., de Graaf A. M.* (Eds.), Amorphous Magnetism, Plenum, New York, 1973.
- 5.12. *Robinson A. L.*, Science, 182, 908 (1973).
- 5.13. *Lucovsky G.*, в книге: Proc. 5th Intern. Conf. Liquid and Amorphous Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1099.
- 5.14. *Böttger H.*, Phys. Stat. Sol. (b), 62, 9 (1974).
- 5.15. *Shuker R., Gamon R.*, Phys. Rev. Letters, 25, 222 (1970).
- 5.16. *Shuker R., Gamon R. W.*, в книге: Proc. 2nd Intern. Conf. Light Scattering in Solids, Paris, 1971, Flammarion Sciences, Paris, 1971, p. 334.
- 5.17. *Brodsky M. H., Kirkpatrick S., Weaire D.* (Eds.), Proc. Intern. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, American Institute of Physics, New York, 1974.

- 5.18. *Brodsky M. H.*, *J. Vac. Sci. Technol.*, **8**, 125 (1971).
- 5.19. *Moss S. C.*, *Adler D.*, *Comments in Solid State Phys.*, **5**, 47 (1973).
- 5.20. *Smith J. E., Jr.*, *Brodsky M. H.*, *Crowder B. L.*, *Nathan M. I.*, *Pinczuk A.*, *Phys. Rev. Letters*, **26**, 642 (1971).
- 5.21. *Alben R.*, *Smith J. E., Jr.*, *Brodsky M. H.*, *Weaire D.*, *Phys. Rev. Letters*, **30**, 1141 (1973).
- 5.22. *Wihl M.*, *Cardona M.*, *Tauc J.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **8—10**, 172 (1972).
- 5.23. *Smith J. E., Jr.*, *Brodsky M. H.*, *Crowder B. L.*, *Nathan M. I.*, в книге: *Proc. 2nd. Intern. Conf. Light Scattering in Solids*, Paris, 1971, Flammarion, Paris, 1971, p. 330.
- 5.24. *Dolling G.*, *Cowley R. A.*, *Proc. Phys. Soc., London*, **88**, 463 (1966).
- 5.25. *Stimets R. W.*, *Waldman J.*, *Lin J.*, *Chang T. S.*, *Temkin R. J.*, *Connell G. A. N.*, *Sol. Stat. Comm.*, **13**, 1485 (1973).
- 5.26. *Prettl W.*, *Shevchuk N. J.*, *Cardona M.*, *Phys. Stat. Sol.*, (b), **59**, 241 (1973).
- 5.27. *Brodsky M. H.*, *Lurio A.*, *Phys. Rev.*, **B9**, 1646 (1974).
- 5.28. *Ladan F. R.*, *Zylbersztein A.*, *Phys. Rev. Letters*, **28**, 1198 (1972).
- 5.29. *Schröder B.*, в книге: *In Proc. Intern. Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, Yorktown, 1974, American Institute of Physics, New York, 1974 (p. 114).
- 5.30. *Axe J. D.*, *Keating D. T.*, *Cargill G. S.*, III, *Alben R.*, в книге: *Proc. Intern. Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, Yorktown, 1974, American Institute of Physics, New York, 1974, p. 279.
- 5.31. *Lannin J. S.*, *Sol. Stat. Comm.*, **11**, 1523 (1972).
- 5.32. *Lannin J. S.*, *Sol. Stat. Comm.*, **12**, 947 (1973).
- 5.33. *Lannin J. S.*, в книге: *Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1245.
- 5.34. *Martin A. J.*, *Brenig W.*, *Phys. Stat. Sol.*, (b), **64**, 163 (1974).
- 5.35. *Heimendahl L. von.*, в книге: *Proc. Intern. Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors*, Yorktown, 1974, American Institute of Physics, New York, 1974, p. 274.
- 5.36. *Connell G. A. N.*, *Phys. Stat. Solidi* (b), **69**, 9 (1975).
- 5.37. *King C. N.*, *Phillips W. A.*, *de Neufville J. P.*, *Phys. Rev. Letters*, **32**, 538 (1974).
- 5.38. *Flubacher P.*, *Leadbetter A. J.*, *Morrison J. A.*, *Stoicheff B. P.*, *J. Phys. Chem. Solids*, **12**, 53 (1959).
- 5.39. *Barker A. S.*, в книге: *Far Infrared Properties of Solids*, ed. by S. S. Mitra and S. Nudelman, Plenum Press, New York, 1970, p. 247.
- 5.40. *Shuker R.*, *Gamon R.*, *Phys. Lett.*, **33A**, 96 (1970).
- 5.41. *Crowder B. L.*, *Smith J. E., Jr.*, *Brodsky M. H.*, *Nathan M. I.*, в книге: *Proc. Second Intern. Conf. Ion Implantation*, Garmisch, 1971, p. 255.
- 5.42. *Smith J. E., Jr.*, *Brodsky M. H.*, *Crowder B. L.*, *Nathan M. I.*, *J. Non-Cryst. Solids*, **8—10**, 179 (1972).
- 5.43. *Bourgoin J. C.*, *Morhange J. F.*, *Beserman R.*, *Rad Effects*, **22**, 205 (1974).
- 5.44. *Brodsky M. H.*, *Title R. S.*, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 581 (1969).
- 5.45. *Title R. S.*, *Brodsky M. H.*, *Crowder B. L.*, в книге: *Proc. 10th Intern. Conf. Physics of Semiconductors*, Cambridge, Mass., 1970, U. S. Atomic Energy Comm., Oak Ridge, 1970, p. 794.
- 5.46. *Beyer W.*, *Stuke J.*, в книге: *Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors*, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 251.
- 5.47. *Brodsky M. H.*, *Gambrino R. J.*, *Smith J. E., Jr.*, *Yacoby Y.*, *Phys. Stat. Sol.* (b), **52**, 609 (1972).
- 5.48. *Finkman E.*, *Defonzo A. P.*, *Tauc J.*, в книге: *Proc. 12th Intern. Conf. on the Physics of Semiconductors*, Stuttgart, 1974, p. 1022.
- 5.49. *Solin A.*, *Kobliska R. J.*, в книге: *Proc. 15th Intern. Conf. Liquid and*

- Amorphous Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1251.
- 5.50. *Morhange J. F., Beserman R., Bourgoin J. C., Brosius P. R., Lee Y. H., Cheng L. J., Corbett J. W.*, Proc. Intern. Conf. Ion Implantation, Kyoto (1974).
- 5.51. *Nathan M. I., Smith J. E., Jr., Tu K. N.*, J. Appl. Phys., **45**, 2370 (1974).
- 5.52. *Alben R., Weaire D., Smith J. E., Jr., Brodsky M. H.*, в книге: Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1231.
- 5.53. *Alben R., Weaire D., Smith J. E., Jr., Brodsky M. H.*, Phys. Rev. B11, 2271 (1975).
- 5.54. *Keating P. N.*, Phys. Rev., **145**, 637 (1966).
- 5.55. *Wentorf R. H., Jr., Kasper J. S.*, Science, **139**, 338 (1963).
- 5.56. *Thorpe M. F.*, Phys. Rev., B8, 5352 (1973).
- 5.57. *Zallen R.*, Phys. Rev., **113**, 824 (1968).
- 5.58. *Thorpe M. F.*, в книге: Proc. Intern. Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, Yorktown, 1974, American Institute of Physics, New York, 1974, p. 267.
- 5.59. *Born M.*, Ann. Phys. (Leipzig), **44**, 605 (1914).
- 5.60. *Mitra S. S., Paul D. K., Tsay Y. F., Bendow B.*, в книге: Proc. Intern. Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, Yorktown, 1974, American Institute of Physics, New York, 1974, p. 284.
- 5.61. *Weaire D., Alben R.*, Phys. Rev. Lett., **29**, 1505 (1972).
- 5.62. *Weaire D., Thorpe M. F.*, Phys. Rev., B4, 2508 (1971).
- 5.63. *Thorpe M. F., Weaire D., Alben R.*, Phys. Rev., B7, 3777 (1972).
- 5.64. *Alben R., Weaire D., Steinhardt P.*, J. Phys., C6, L 384 (1973).
- 5.65. *Alben R.*, в книге: Proc. Intern. Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, Yorktown, 1974, American Institute of Physics, New York, 1974, p. 249.
- 5.66. *Connell G. A. N.* в книге: Proc. 12th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Stuttgart, 1974, p. 1003.
- 5.67. *Lannin J. S.* в книге: Proc. Intern. Conf. Tetrahedrally Bonded Amorphous Semiconductors, Yorktown, 1974, American Institute of Physics, New York, 1974, p. 260.
- 5.68. *Gorman M., Solin S. A.*, Solid State Comm., **15**, 761 (1974).
- 5.69. *Shevchik N. J., Lannin J. S., Tejada J.*, Phys. Rev., B7, 3987 (1973).
- 5.70. *Mort J.* в книге: Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1361.
- 5.71. *Hilton A. R.*, Appl. Optics, **5**, 1877 (1966).
- 5.72. *Ovshinsky S. R.*, J. Non-Cryst. Solids, **2**, 99 (1970).
- 5.73. *Lucovsky G., Martin R. M.*, J. Non-Cryst. Solids, 8—10, 185 (1972).
- 5.74. *Lucovsky G., White R. M.*, Phys. Rev., B8, 660 (1973).
- 5.75. *Lucovsky G., Martin R. M.*, в печати.
- 5.76. *Smith J. E., Jr., Brodsky M. H., Gambino R. J.*, Bull. Am. Phys. Soc., **11**, 17, 336 (1972).
- 5.77. *Ward A. T.*, J. Phys. Chem., **72**, 4133 (1968).
- 5.78. *Srb I., Vasko A.*, Czech J. Phys., B13, 827 (1963).
- 5.79. *Anderson A., Loh Y. T.*, Canad. J. Chem., **44**, 879 (1969).
- 5.80. *Zallen R.*, Phys. Rev., B9, 4485 (1974).
- 5.81. *Gerding H., Westrik R.*, Recueil Trav. Chim. Pays-Bas, **62**, 68 (1943).
- 5.82. *Lucovsky G., Mooradian A., Taylor W., Wright G. B., Keezer R. C.*, Solid State Comm., **5**, 113 (1967).
- 5.83. *Lucovsky G.*, в книге: Physics of Selenium and Tellurium, ed. by W. C. Cooper, Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 255.
- 5.84. *Mooradian A., Wright G. B.*, в книге: Physics of Selenium and Tellurium, ed. by W. C. Cooper, Pergamon Press, Oxford, 1969, p. 169.

- 5.85. *Schottmiller J., Tabak M., Lucovsky G., Ward A.*, J. Non-Cryst. Solids, **4**, 80 (1970).
- 5.86. *Brieliel G.*, Z. Phys. Chem., **A144**, 321 (1929).
- 5.87. *Eisenberg A., Tobalsky A. V.*, J. Polym. Sci., **46**, 19 (1960).
- 5.88. *Martin R. M., Lucovsky G.*, в книге: Proc. 12th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Stuttgart, 1974.
- 5.89. *Захарова Н. Б., Черкасов Ю. А.*, ФТТ, **12**, 1977 (1970).
- 5.90. *Pine A. S., Dresselhaus G.*, Phys. Rev., **B4**, 356 (1971).
- 5.91. *Zallen R., Slade M. L., Ward A. T.*, Phys. Rev., **B3**, 4257 (1971).
- 5.92. *Zallen R., Slade M.*, Phys. Rev., **B9**, 1629 (1974).
- 5.93. *Austin I. G., Garbett E. S.*, Phil. Mag., **23**, 17 (1971).
- 5.94. *Ward A. T., Myers M. B.*, J. Phys. Chem., **73**, 1374 (1969).
- 5.95. *Lucovsky G.*, Phys. Rev., **B6**, 1480 (1972).
- 5.96. *Kobliska R. J., Solin S. A.*, Solid State Comm., **10**, 231 (1972).
- 5.97. *Kobliska R. J., Solin S. A.*, J. Non-Cryst. Solids, **8—10**, 91 (1972).
- 5.98. *Kobliska R. J., Solin S. A.*, Phys. Rev., **B8**, 756 (1973).
- 5.99. *Марков Ю. Ф., Решетняк Н. Б.*, ФТГ, **14**, 1242 (1972).
- 5.100. *Finkman E., Defonzo A., Tauc J.*, в книге: Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1275.
- 5.101. *Pohl R. O., Love W. F., Stephens R. B.*, в книге: Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch., 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1121.
- 5.102. *Taylor D. C., Bishop S. G., Mitchell D. L.*, Phys. Rev. Letters, **27**, 414 (1973).
- 5.103. *Neufville J. P. de*, в книге: Proc. 5th Intern. Conf. Amorphous and Liquid Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1351.
- 5.104. *Lucovsky G., de Neufville J. P., Galeener F. L.*, Phys. Rev., **B9**, 1591 (1974).
- 5.105. *Lucovsky G., Galeener F. L., Keezer R. C., Geils R. H., Six H. A.*, Phys. Rev., **B10**, 5134 (1974).
- 5.106. *Tronc P., Bensoussan M., Brenac A., Sebenne C.*, Phys. Rev., **B8**, 5947 (1973).
- 5.107. *Fisher G. B., Tauc J., Verhelle Y.*, в книге: Proc. 5th Intern. Conf. Liquid and Amorphous Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 1259.
- 5.108. *Rowland S. C., Narasimhan S., Bienenstock A.*, J. Appl. Phys., **43**, 2741 (1972).
- 5.109. *Cervinka L., Hruby A.*, в книге: Proc. 5th Intern. Conf. Liquid and Amorphous Semiconductors, Garmisch, 1973, Taylor and Francis, London, 1974, p. 431.
- 5.110. *Mozzi R. L., Warren B. E.*, J. Appl. Cryst., **2**, 164 (1964).
- 5.111. *Phillip H.*, J. Non-Cryst. Solids, **8—10**, 627 (1972).

6. Рассеяние Мандельштама — Бриллюэна в полупроводниках¹⁾

А. С. Пайн²⁾

Известно, что рассеяние Мандельштама — Бриллюэна может успешно использоваться для изучения акустических фононов в газах, жидкостях и твердых телах. В настоящей главе будут рассмотрены особенности рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в полупроводниках. Скорость звука непосредственно определяется из сдвига частоты рассеянного света, следовательно, с помощью рассеяния Мандельштама — Бриллюэна могут изучаться упругие постоянные и анизотропия скорости звука, релаксационные процессы, фазовые переходы и различные виды взаимодействий акустических фононов с другими низкочастотными возбуждениями. Ширина линии рассеянного света, которая может быть определена с помощью спектрометров высокого разрешения, дает информацию о затухании акустических фононов вследствие ангармонизма, взаимодействия с носителями, структурных релаксационных явлений и других возможных механизмов. Интенсивность рассеяния света и правила отбора характеризуют взаимодействие фононов с электронными возбуждениями, которые ответственны за оптические свойства вещества, и связаны с характеристиками различного вида пьезо- и акусто-оптических приборов.

6.1. Общее описание рассеяния Мандельштама — Бриллюэна

В типичном случае рассеяние Мандельштама — Бриллюэна является дополнительным методом к стандартной ультразвуковой технике, используемой для изучения акустических свойств. Обычно рассеяние Мандельштама — Бриллюэна позволяет исследовать фононы с более высокой частотой, более сильным затуханием; кроме того, могут исследоваться меньшие объемы вещества. Часто бывает удобнее исследовать образец оптическим способом, чем посредством пьезоэлектрических контактов. Хотя в прошлом рассеяние Мандельштама — Бриллюэна иссле-

¹⁾ Работа была поддержана ВВС США.

²⁾ Pine Alan S., Massachusetts Institute of Technology, Lexington, USA.

довалось лишь в прозрачных средах, в настоящее время оно может наблюдаться в полупроводниках в области энергий фотонов выше края оптического поглощения, и, по-видимому, с улучшением техники можно будет исследовать рассеяние в металлах.

В настоящей главе будут обсуждаться следующие аспекты рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в полупроводниках: определение скорости звука, ангармонизм, взаимодействие акустических волн со свободными носителями, влияние поглощения света на спектральное распределение рассеянного света, резонансные эффекты вблизи края поглощения, вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна. Особое внимание уделено рассеянию тепловыми фононами, хотя будут также рассмотрены несколько опытов с ультразвуковыми волнами, возбужденными посредством пьезо- или акустоэлектрического эффекта. Вначале будут кратко рассмотрены принципы рассеяния, фотоупругое взаимодействие и некоторые типичные экспериментальные установки.

6.1.1. Кинетика процесса рассеяния, скорость звука, время жизни фононов

Кинематика процесса рассеяния определяется непосредственно законами сохранения энергии и импульса

$$\omega_s = \omega_i \pm \omega_q, \quad (6.1)$$

$$\mathbf{k}_s = \mathbf{k}_i \pm \mathbf{q} \quad (6.2)$$

при взаимодействии падающего (i) и рассеянного (s) фотонов и фонона (q). Знак плюс указывает на то, что фонон поглощается при рассеянии (антистоксов сдвиг частоты), знак минус — что фонон излучается (стоксов сдвиг частоты). Поскольку $k_{i,s} = n_{i,s} \omega_{i,s} / c$, где $n_{i,s}$ — показатель преломления для соответствующей световой волны, и $q = \omega_q / v_q$, где v_q — фазовая скорость звука, из уравнений, описывающих законы сохранения, может быть определен сдвиг частоты:

$$\omega_q \approx \omega_i (v_q/c) [(n_i - n_s)^2 + 4n_i n_s \sin^2(\theta/2)]^{1/2}. \quad (6.3)$$

Здесь θ — угол рассеяния, $\arg \cos(\hat{\mathbf{k}}_i \cdot \hat{\mathbf{k}}_s)$. С классической точки зрения эти соотношения для рассеяния идентичны соотношениям для брэгговского отражения света от решетки с периодом $2\pi/q$, движущейся со скоростью v_q .

В уравнении (6.3) пренебрегается поправками более высокого порядка по (v_q/c) . Например, точное выражение для рассеяния назад $\theta = \pi$, вытекающее из (6.1) и (6.2), имеет вид

$$\omega_{q\pm} = \omega_i (v_q/c) (n_i + n_s) [1 \mp (n_s v_q/c)]^{-1}. \quad (6.4)$$

Антистоксов частотный сдвиг ω_{q+} , даваемый уравнением (6.4), немного больше, чем стоксов сдвиг ω_{q-} . Эта асимметрия в частотных сдвигах была предсказана несколькими авторами, но все еще не наблюдалась экспериментально. Другого типа асимметрия может иметь место вследствие дисперсии показателя преломления n_s в области между частотами стоксова и антистоксова рассеяний. Полупроводники являются подходящими веществами для наблюдения подобной асимметрии, поскольку они обладают большими показателями преломления и большой дисперсией показателей преломления, особенно вблизи резонанса.

На форму линий спектра рассеянного света, который возбуждается монохроматическим светом, падающим на прозрачный кристалл, влияют аппаратная функция, конфигурация рассеяния, скорость фононов, анизотропия скорости и время жизни фононов. Влияние конфигурации рассеяния на форму линии обусловлено конечным телесным углом $\delta\theta$, в пределах которого распространяется рассеянный свет с разбросом по частоте $\delta\omega_q^0$. Это следует из угловой зависимости (6.3) и из анизотропии скорости звука. С точностью до второго порядка по $\delta\theta$ этот разброс по частоте равен

$$\delta\omega_q^0/\omega_q = \left(\frac{A}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \frac{\theta}{2}\right) \delta\theta + \left(\frac{B}{4} - \frac{1}{8}\right) \delta\theta^2. \quad (6.5)$$

Здесь было принято, что $n_i = n_s$ в (6.3) и анизотропная поверхность скоростей может быть выражена как $\delta v_q/v_q = A\delta\theta' + B\delta\theta'^2$, где разброс направлений фононов $\delta\theta'$ равен половине разброса направлений рассеянного света $\delta\theta$. Разброс частоты, обусловленный членом, линейным по $\delta\theta$, обычно значительно превосходит естественную ширину линии рассеянного света, соответствующую затуханию фононов. Исключение составляет случай рассеяния назад ($\theta = \pi$) в области экстремума поверхности постоянной скорости ($A = 0$).

Нормированная форма линии в спектре рассеянного света, обусловленная конечным временем жизни фонона τ_q , есть лоренцева функция

$$S(\omega_s, q) = \Gamma_q/\pi [(\omega_s - \omega_i \mp \omega_q)^2 + \Gamma_q^2], \quad (6.6)$$

где постоянная экспоненциального затухания есть $\Gamma_q = \tau_q^{-1} = \alpha_q v_q$, α_q — коэффициент поглощения звука. Измеряя эту естественную ширину линии с помощью спектрометров высокого разрешения, можно изучать различные механизмы затухания фононов.

6.1.2. Фотоупругие постоянные

Связь между светом и звуком феноменологически описывается тензором фотоупругих постоянных, или постоянных По-кельса [6.1], который определяет интенсивность и поляризационные свойства рассеяния. Бенедек и Фритш [6.2] и Борн и Хуанг [6.3] подробно рассмотрели рассеяние света в кубических кристаллах, а Ландау и Лифшиц [6.4] обсудили случай аморфных твердых тел.

В общем случае мощность P_s света, рассеянного в пределах телесного угла $d\Omega$ в частотном интервале $d\omega_s$, связана с коэффициентом рассеяния Мандельштама — Бриллюэна σ_B и мощностью падающего света P_i соотношением $\partial^2 P_s / \partial \Omega d\omega_s = \sigma_B P_i L S(\omega_s, q) / 2$, где L — длина области рассеяния. Коэффициент рассеяния Мандельштама — Бриллюэна есть

$$\sigma_B = \frac{\pi^2}{\lambda_s^4} \frac{n_s}{n_i} \left(n_q + \frac{1}{0} \right) \frac{\hbar \omega_q}{\rho \sigma_q^2} | \mathbf{m} |^2 \sin^2 \varphi. \quad (6.7)$$

Здесь $\lambda_s = 2\pi/k_s$; n_q — числа заполнения для фононов, $n_q + 1$ для антистоксова и n_q для стоксова рассеяния; ρ — плотность вещества; \mathbf{m} — вектор в направлении дипольного момента, обусловленного взаимодействием звуковой волны с электрическим полем падающего света $\hat{\mathbf{E}}_i$

$$\mathbf{m} = \boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon} : \hat{\mathbf{E}}_i \hat{q} \hat{u}_q, \quad (6.8)$$

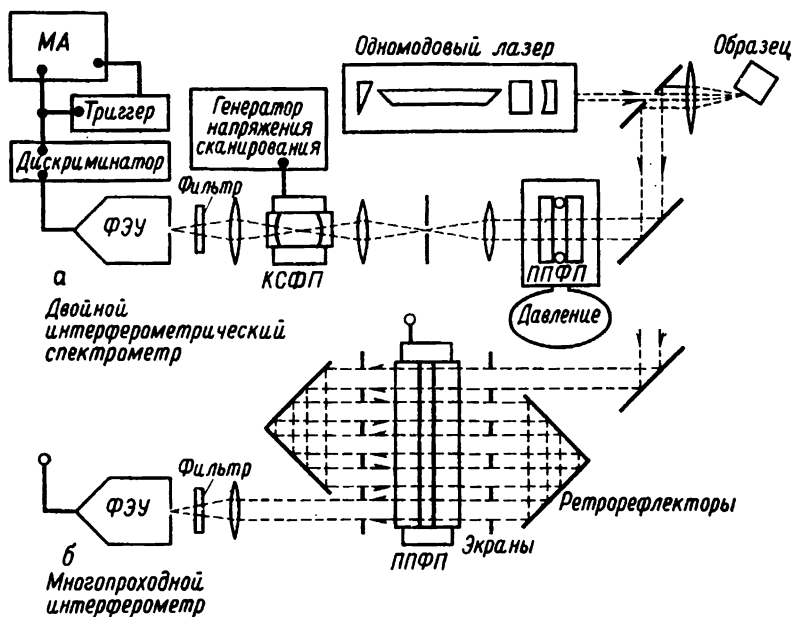
где \mathbf{u} — вектор смещения в акустической волне, $\boldsymbol{\varepsilon}$ и \mathbf{p} — соответственно тензор оптической диэлектрической проницаемости и тензор фотоупругих постоянных среды. Свернутое произведение $\boldsymbol{\varepsilon} \cdot \mathbf{p} \cdot \boldsymbol{\varepsilon}$, являющееся тензором четвертого ранга, свернуто с тремя единичными векторами $\hat{\mathbf{E}}_i$, \hat{q} , \hat{u}_q (символ $:$), в результате чего получен вектор \mathbf{m} . Угол φ есть $\arccos(\hat{\mathbf{m}} \cdot \hat{\boldsymbol{\kappa}}_s)$. Для теплового рассеяния $n_q = [\exp(\hbar \omega_q / kT) - 1]^{-1}$. Обычно $kT \gg \hbar \omega_q$, следовательно, $(n_q + 1) \simeq (n_q) = kT / \hbar \omega_q$ и интенсивности стоксова и антистоксова рассеяний одинаковы. В случае возбуждения звука посредством пьезоэлектрического или акустоэлектрического эффекта n_q может быть на несколько порядков больше, чем тепловое значение, и выбор стоксова или антистоксова рассеяния может осуществляться посредством конфигурации с бегущей, а не стоячей волной.

Симметризованные тензоры фотоупругих постоянных, которые приводятся в стандартных учебниках, подобных учебнику Ная [6.1], характеризуют упругооптическое взаимодействие. Нелсон и Лезей [6.5] показали, что вращательные компоненты поперечных акустических волн дают дополнительную антисимметричную тензорную упругооптическую связь в двулучепрелом-

ляющих кристаллах. Нелсон и Лэкс [6.6] разработали феноменологическую теорию этого эффекта, привели формы антисимметричных тензоров фотоупругих постоянных для различных кристаллографических классов и оценили порядки величин этих постоянных. В микроскопическом рассмотрении фотоупругих постоянных учитывается роль электронных состояний. Влияние электронных состояний будет обсуждаться в разд. 6.4 в связи с резонансным рассеянием.

6.1.3. Экспериментальные установки

Здесь будут описаны экспериментальные установки для исследования рассеяния Мандельштама — Бриллюэна тепловыми фононами. Рассеяние света ультразвуковыми волнами, возбуждаемыми акустоэлектрически или пьезоэлектрически, можно легко наблюдать, используя лазеры или другие источники света, и из угловой зависимости можно определять либо скорость звука, либо частоту рассеянного света при условии, что одна из этих величин известна. Особенно простая, но универсальная установка для подобных исследований была разработана Герродом и Брейем [6.7] для изучения резонансного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна акустоэлектрическими доменами в GaAs. Тепловое рассеяние Мандельштама — Бриллюэна значительно слабее, так что используются обычно лазеры и интерферометрические спектральные приборы. Были разработаны спектрометры высокого разрешения с большой чувствительностью для исследования теплового рассеяния в прозрачных средах [6.8, 6.9]. Для наблюдения рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в полупроводниках вследствие более сильного фона света несмещенной частоты, обусловленного поверхностью кристалла и дефектами, требуются дополнительные изменения. Два высококонтрастных спектрометра, разработанных для этой цели, представлены на фиг. 6.1. Двойная интерферометрическая система, состоящая из конфокального сферического интерферометра Фабри — Перо (КСФП) и плоскопараллельного интерферометра Фабри — Перо (ППФП), играющего роль предварительного фильтра, использовалась Пайном [6.10] для анализа рассеянного света, имеющего частоту вблизи края оптического поглощения в CdS. Постоянная предварительного фильтра подбиралась таким образом, чтобы соседние порядки стоксовой и антистоксовой компонент могли перекрываться, и фильтр настраивался на это перекрывание. Инструментальное и конфигурационное уширение линии рассеянного света было сведено к минимуму посредством использования конфигурации рассеяния назад и одномодового лазера. Многократное сканирование для накопления данных в многоканальном анализаторе (МА),



Фиг. 6.1. Спектрометры с высоким контрастом для изучения теплового рассеяния Мандельштама — Бриллюэна.

описанное Дюраном и Пайном [6.9], позволяло компенсировать нестабильности лазера или интерферометра.

Многопроходная интерферометрическая система, представленная на фиг. 6.1, была разработана и описана Зандеркоком [6.11] для исследования рассеяния света с частотой выше края оптического поглощения в Si и Ge. Было достигнуто значение четкости $F_p = F_1 / \sqrt{2^{1/p} - 1}$ и значение контрастности $C_p = (2F_1/\pi)^{2p}$, где F_1 — четкость при однопроходном режиме, p — число проходов. Значение F_1 несколько хуже, чем теоретическая четкость $F_R = \pi \sqrt{R} / (1 - R)$, вследствие отклонения поверхностей интерферометра от плоской формы и параллельности. Угол приема α_{FP} для центрального пятна многопроходного интерферометра Фабри — Перо есть $(2\lambda/lF_p)^{1/2}$, где λ — длина волны падающего света и l — расстояние между зеркалами. Эффективность сбора рассеянного света пропорциональна произведению α_{FP}^2 на площадь светового пучка. Так как площадь пучка по крайней мере в p раз меньше, чем площадь зеркала, эффективность сбора света уменьшается во столько же раз по сравнению с однопроходным интерферометром с такими же пластинами и четкостью, равной F_p . Вследствие пониженной эффективности

сбора света для данного значения разрешающей способности многопроходная система лучше подходит для исследований с малым разрешением, в то время как однопроходную или двойную систему лучше использовать в опытах, где требуется высокое разрешение. Конечно, в тех случаях, когда необходим высокий контраст, например при исследовании рассеяния в непрозрачных, сильно поглощающих или малых образцах, многопроходной интерферометр является незаменимым.

6.2. Акустоэлектрические эффекты

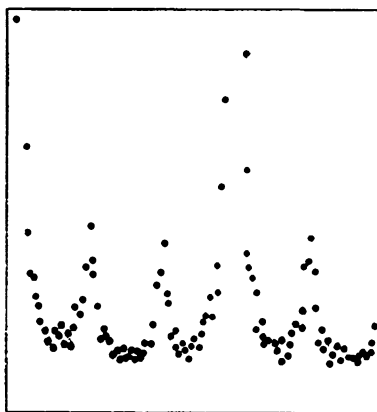
6.2.1. Доменный зонд

Взаимодействие фононов со свободными носителями в полупроводниках исследовалось с помощью рассеяния Мандельштама — Бриллюэна во многих работах. В частности, изучались динамические характеристики акустоэлектрических доменов. Как показали Хатсон и Уайт [6.12], в пьезоэлектрических полупроводниках, где взаимодействие особенно сильно, акустические волны могут усиливаться носителями, движущимися со скоростью v_d , превышающей скорость звука. Когда приложены большие поля дрейфа, наблюдаются интенсивные пакеты акустических волн, движущиеся вдоль образца со скоростью звука. С теоретической точки зрения [6.12] эти акустоэлектрические домены состоят из усиленных тепловых фононов в узком интервале частот вблизи $\omega_{\text{макс}} = (\omega_c \omega_D)^{1/2}$, где $\omega_c = \sigma/\varepsilon$ — частота диэлектрической релаксации, $\omega_D = v_d^2/D$ — диффузионная частота, σ — проводимость и D — коэффициент диффузии носителей в полупроводнике. Спектр таких доменов в CdS с помощью рассеяния Мандельштама — Бриллюэна впервые наблюдали Цукер и Земон [6.13]. Они обнаружили, что частоты усиливаемых фононов на порядок меньше, чем $\omega_{\text{макс}}$. Цукер и Земон предположили, что начальный фононный поток генерировался вследствие пьезоэффекта фурье-компонентами токового импульса, а не тепловыми фононами и этот поток усиливался до уровня насыщения. Последующие многочисленные исследования с помощью рассеяния света показали, что в распределении фононов по частотам сначала появляется пик на частоте вблизи $\omega_{\text{макс}}$, затем частота фононов понижается при движении пакета по кристаллу вследствие ангармонического параметрического преобразования. Подобные опыты, проведенные вплоть до 1970 г., подробно рассмотрены в обзоре Мейера и Йоргенсена [6.14], так что нет необходимости обсуждать их здесь. Впоследствии Спирс [6.15] в детальном исследовании рассеяния света акустоэлектрическими доменами в GaAs доказал пригодность обобщенной теории

Хатсона — Уайта, разработанной Якобони и Проховским [6.16], для случая $ql_e \sim 1$, где l_e есть длина свободного пробега электрона. Он также наблюдал нелинейное параметрическое уменьшение частоты в пределе сильного фононного пучка. Мэни и Джелбарт [6.17] показали, что усиленный тепловой пучок может иметь спектр Хатсона — Уайта при тщательном формировании токового импульса, необходимом для избежания ударов, формирующих домены. Несколько новых высокочувствительных акустоэлектрических исследований по влиянию носителей и полей на частотный сдвиг при рассеянии, ширину линии и интенсивность рассеяния будут обсуждаться в следующем разделе. Кроме того, некоторые эксперименты по частотной зависимости вблизи края оптического поглощения будут рассмотрены в разделе, посвященном резонансным эффектам.

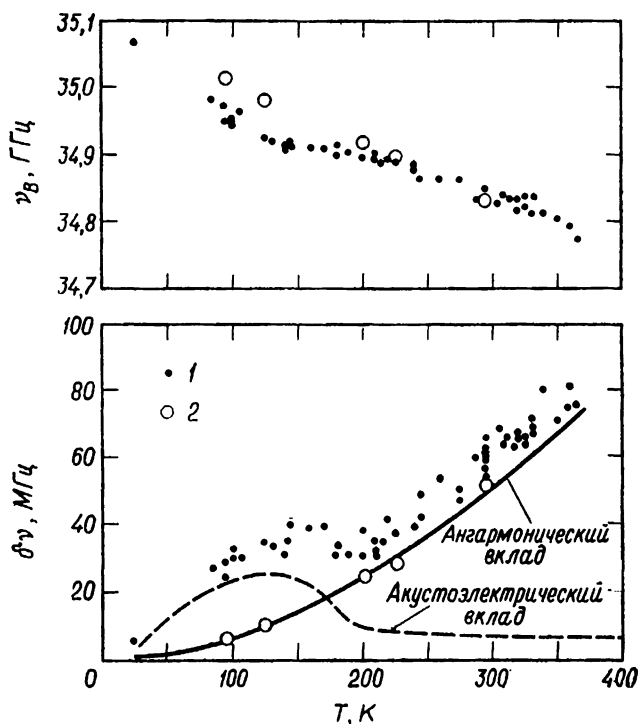
6.2.2. Влияние акустоэлектрического взаимодействия на тепловые фононы

Теории акустоэлектрического взаимодействия при малом сигнале могут быть проверены посредством исследований влияния носителей и электрических полей на тепловые фононы. Для этой цели несколькими авторами было использовано рассеяние Мандельштама — Бриллюэна. Пайн [6.10] измерил скорость и затухание продольных акустических фононов частоты 35 ГГц в CdS, распространяющихся вдоль оси c , как функцию температуры в образцах с высокой и низкой проводимостью, используя двойной спектрометр, изображенный на фиг. 6.1. Спектр образца



Фиг. 6.2. Данные по рассеянию Мандельштама — Бриллюэна, полученные при высоком разрешении.

Рассеяние назад LA-фононами, распространяющимися вдоль c -оси в CdS ($\sigma_c = 0,07$ См/см), при возбуждении светом длиной волны 6328 Å. Свобольный спектральный интервал интерферометра 1,5 ГГц.



Фиг. 6.3. Температурная зависимость частотного сдвига и ширины линии компоненты Манделштама — Бриллюэна в образцах CdS с высокой (1) и низкой (2) проводимостью σ .

Сдвиг частоты и ширина линии в сульфиде кадмия при рассеянии продольными акустическими фонами, распространяющимися вдоль s -оси.

с высокой проводимостью σ при 95 К представлен на фиг. 6.2. Акустоэлектрический и ангармонический вклады в ширину линии рассеянного света, а следовательно, и в затухание звука различаются по их зависимости от температуры и электронной концентрации, как показано на фиг. 6.3. Затухание вследствие ангармонизма в образцах с малой проводимостью σ возрастает монотонно с температурой, подобно тому как это наблюдалось ранее в α -кварце. Кроме того, скорость звука, которая пропорциональна сдвигу частоты при рассеянии света, заметно меньше в той температурной области, в которой электроны могут экранировать пьезоэлектрическое ужесточение упругих постоянных.

Акустоэлектрическая теория Хатсона и Уайта [6.12] для релаксации скорости и затухания фононов ограничена областью $ql_e \ll 1$, так как авторы предполагают существование локальной связи между токами и полями. Некоторые авторы [6.16,

6.18, 6.19] использовали уравнение Больцмана для обобщения теории на все значения ql_e . Их результаты для случая отсутствия внешних полей имеют вид

$$(v_q - v_0)/v_0 = -K_{dp}^2 + (K_{pe}^2 + K_{dp}^2) \operatorname{Re}\{H\}, \quad (6.9)$$

$$\Gamma_q/\omega_q = \alpha_q v_q/\omega_q = -(K_{pe}^2 + K_{dp}^2) \operatorname{Im}\{H\}, \quad (6.10)$$

$$H = [1 + if\omega_q/\omega_D]/[1 + i(\omega_c/\omega_q + f\omega_q/\omega_D)]. \quad (6.11)$$

Здесь v_0 — низкочастотная ($\omega_q \ll \omega_c$) скорость звука в случае, когда пьезоэлектрическое ужесточение полностью экранируется свободными носителями: f обозначает незахваченную ловушками часть носителей заряда. Электромеханические постоянные связи для пьезоэлектрического взаимодействия и взаимодействия через деформационный потенциал имеют вид

$$K_{pe}^2 = d_{33}^2/2\epsilon_3 c_{33}, \quad (6.12)$$

$$K_{dp}^2 = \epsilon_3 q^2 \chi^2/2e^2 c_{33}. \quad (6.13)$$

Пьезоэлектрическая постоянная d_{33} , диэлектрическая проницаемость при постоянном токе ϵ_3 и упругая постоянная c_{33} характеризуют в данном случае продольные акустические (LA) фононы, распространяющиеся вдоль оси c . В случае CdS $K_{pe}^2 = 0,012$. При значении деформационного потенциала порядка $\chi \sim 10$ эВ $K_{dp}^2 \sim 10^{-2} K_{pe}^2$, и, следовательно, пьезоэлектрическая связь является доминирующей.

Частота диэлектрической релаксации ω_c и частота диффузии носителей ω_D могут быть выражены через зависящую от частоты и волнового вектора проводимость как

$$\omega_c = \sigma(\omega_q, q)/\epsilon_3, \quad (6.14)$$

$$\omega_D = v_q^2/D(\omega_q, q), \quad (6.15)$$

причем

$$D(\omega_q, q) = kT\sigma(\omega_q, q)/[n_e e^2 (1 - i\omega_q \tau_e)]. \quad (6.16)$$

Здесь n_e — концентрация свободных носителей, τ_e — время жизни электронов, полученное из измерений подвижности носителей $\mu = e\tau_e/m^*$, где m^* — эффективная масса. Длина свободного пробега электронов для случая невырожденной статистики есть

$$l_e = \tau_e (2kT/m^*)^{1/2}. \quad (6.17)$$

Вводя безразмерный параметр $x = (1 - i\omega_q \tau_e)/ql_e$, обобщенную проводимость можно записать в виде

$$\sigma(\omega_q, q) = \sigma_0 (2x/ql_e) [1 - \pi^{1/2} \times F(x)], \quad (6.18)$$

где $F(x)$ есть плазменная дисперсионная функция [6.20]

$$F(x) = 2\pi^{-1/2} \exp(x^2) \int_x^{\infty} \exp(-t^2) dt. \quad (6.19)$$

К пределу Хатсона — Уайта можно перейти, положив $ql_e \rightarrow 0$; при этом [6.20] $\sigma(\omega_q, q) \rightarrow \sigma_0 = n_e e \mu$ есть проводимость при постоянном токе.

В работе [6.10] было обнаружено, что акустоэлектрический вклад в затухание фононов, представленное на фиг. 6.3, не может быть объяснен рассмотренной выше теорией при предполагаемом значении $f = 1$, соответствующем отсутствию захвата носителей ловушками. Для согласия с экспериментальными данными необходимо ввести модель центров захвата со свойствами, зависящими от температуры. Так как захват носителей при этих высоких частотах нельзя измерять непосредственным способом, но можно предположить, что он пренебрежимо мал, разногласие между опытом и теорией является значительным, и, по-видимому, оно может быть вызвано сделанным в теории предположением об одном времени релаксации в больцмановском интеграле для столкновений. Якобони и Проховский [6.21] развили теорию акустоэлектрического затухания, используя времена релаксации, зависящие от энергии. Однако на опыте измерялось только среднее время жизни, так что трудно проверить пригодность модели с распределенным τ_e .

Ваquita и др. [6.22] также изучали тепловое рассеяние Мандельштама — Бриллюэна в CdS. Они определили три упругие постоянные c_{11} , c_{44} и c_{12} по спектрам рассеяния света длины волны 6328 Å на угол 90°. Разрешающая способность их однопроходного интерферометра была недостаточной для определения релаксации скорости или акустоэлектрического затухания. Однако Ваquita и др. [6.23] наблюдали также формирование акустоэлектрического распределения плотности энергии фононов из теплового потока в случае, когда прикладывались большие поля. Акустоэлектрический поток мог затем измеряться по отношению к тепловому потоку, так как при этой же конфигурации была определена эффективность рассеяния света тепловыми фононами. Смит [6.24] провел подобный эксперимент несколько ранее. Он смог проследить возрастание потока от теплового уровня по крайней мере на шесть порядков.

Развивая свою предыдущую работу, Смит [6.25] показал, что в случае малых полей дрейфа тепловой поток может не только возрастать при q , параллельном v_d , но он может и понижаться при q , антипараллельном v_d . Уменьшение потока обусловлено тем, что электронная компонента акустического затухания возрастает для носителей, движущихся в направлении,

противоположном направлению распространения фононов. Это был трудный эксперимент вследствие дополнительной асимметрии, вносимой неточностью установки зеркал интерферометра и их кривизной.

Перед тем как закончить обсуждение акустоэлектрических эффектов, следует отметить, что свободные носители также рассеивают свет либо как отдельные частицы, либо как коллективные возбуждения — плазмоны, когда $\omega_p \tau_e > 1$, где плазменная частота $\omega_p = (4\pi n_e e^2 / m^* \epsilon)^{1/2}$ [6.26, 6.27]. Рассеяние от сгустков носителей в акустоэлектрических доменах может быть отделено от рассеяния света фононами посредством поляризационных правил отбора или зависимости от длины волны света, и оно может служить дополнительным методом изучения электрон-фононного взаимодействия в полупроводниках.

6.3. Влияние поглощения на форму линии

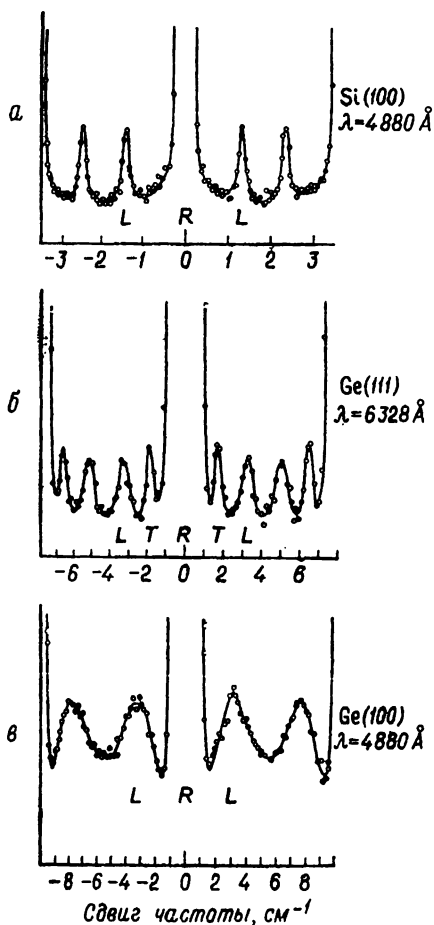
В непрозрачных кристаллах может происходить уширение линии в спектре рассеянного света в большей степени, чем это вызвано влиянием спектрометра, конфигурации рассеяния и конечного времени жизни фононов, обсуждавшимися ранее. Это дополнительное уширение обусловлено распределением волновых векторов, связанных с фурье-компонентами экспоненциально затухающего падающего и рассеянного света. При рассеянии назад вблизи границы полубесконечной среды, имеющей комплексные показатели преломления $n_{i,s} = \eta_{i,s} + i\kappa_{i,s}$, распределение волновых векторов, переданных фононам [6.27], имеет вид

$$S(q) = 4qq_0\alpha_0/\pi [(q^2 - q_0^2 - \alpha_0^2)^2 + (2q\alpha_0)^2]. \quad (6.20)$$

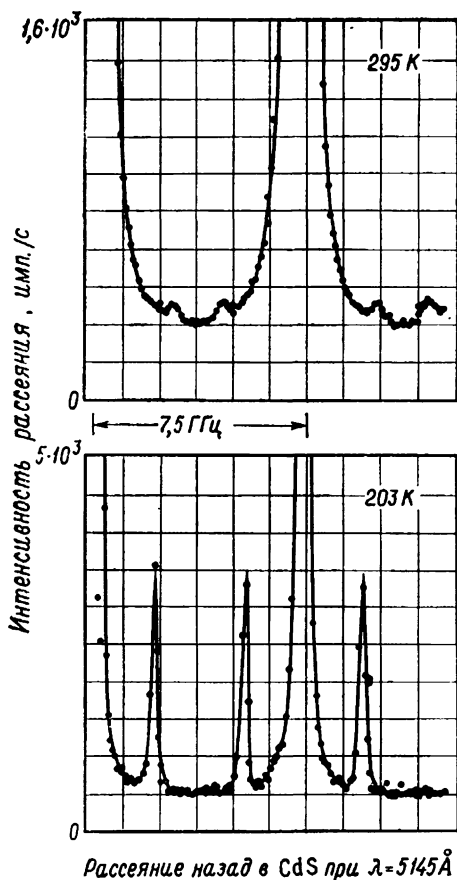
Здесь волновой вектор света и коэффициент поглощения выражены следующим образом: $q_0 = 2\pi(\eta_i/\lambda_i + \eta_s/\lambda_s)$ и $\alpha_0 = 2\pi(\kappa_i/\lambda_i + \kappa_s/\lambda_s)$. Это распределение волновых векторов прямым образом связано с частотным распределением рассеянного света через скорость звука. В случае слабого поглощения $\kappa_{i,s} \ll \eta_{i,s}$, и при $q \sim q_0$ (6.20) сводится к простой лоренцевой функции $S(q) \sim \alpha_0/\pi [(q - q_0)^2 + \alpha_0^2]$, так что дополнительное уширение есть $\delta\omega_0 \simeq \alpha_0 v_q$. Наиболее ясной иллюстрацией этого уширения, вызванного поглощением, являются результаты работы Зандеркока [6.28] по рассеянию Мандельштама — Бриллюэна в Si и Ge при частоте света выше частоты, соответствующей краю оптического поглощения, где $\kappa \ll \eta$. Его спектры, полученные с многопроходным интерферометром, представлены на фиг. 6.4. Зандеркок получил из этих спектров точные значения комплексных показателей преломления в Si и Ge, так как скорости звука

в этих материалах хорошо известны. Полученные им значения находятся в общем согласии с более обычными измерениями отражения и пропускания света. Следует отметить, что асимметричная форма линии, даваемая (6.20), лучше соответствует результатам Зандеркока при $\kappa \sim \eta$, чем симметричная лоренцева форма линии.

Пайн [6.29] также наблюдал уширение линии рассеянного света в CdS вследствие поглощения при частоте света, слегка меньшей, чем частота, соответствующая краю оптического поглощения. Спектры, возбуждаемые светом с длиной волны 5145 Å



Фиг. 6.4. Уширение максимумов Мандельштама — Бриллюэна в Si и Ge вследствие поглощения света.



Фиг. 6.5. Рассеяние Мандельштама — Бриллюэна в направлении назад вблизи резонанса в CdS при длине волны света 5145 А.

при температурах 295 и 203 К, когда кристалл является соответственно поглощающим и прозрачным, представлены на фиг. 6.5. Уширение, заметное при более высокой температуре при данном разрешении, соответствует коэффициенту поглощения света, примерно в два раза большему, чем значение, полученное Даттоном [6.30] посредством прямых измерений пропускания света тонкими образцами. Согласно является удивительным, если учесть различия в приготовлении образцов и в качестве поверхностей, а также возможное влияние локального нагрева образца и генерации носителей лазерным лучом.

6.4. Резонансное рассеяние

Рассеяние Мандельштама — Бриллюэна должно резонансно возрастать, когда падающий или рассеянный свет имеет частоту, близкую к частоте электронных переходов в среде. Это возрастание наблюдалось для частоты света, меньшей частоты, соответствующей краю оптического поглощения в нескольких полупроводниках. Теории этого эффекта, аналогичные теориям, развитым в предыдущих главах для резонансного рассеяния света, будут кратко рассмотрены в настоящем разделе. Представленные ниже экспериментальные результаты находятся в качественном согласии с теорией, хотя возрастание является меньшим, чем это следует из теории, и значительно меньшим, чем резонансное возрастание комбинационного рассеяния света.

6.4.1. Теория рассеяния

Существует несколько моделей различной сложности для объяснения частотной зависимости рассеяния Мандельштама — Бриллюэна. Самые простые из них предполагают, что свет взаимодействует только с флуктуациями плотности, сопровождающимися LA -фононы. В этом случае тензор упругооптических постоянных может быть рассчитан из закона Лорентц — Лоренца $|\mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}| \sim (\epsilon - 1)(\epsilon + 2)/3$. Это приближение применимо, когда частоты падающего и рассеянного света находятся значительно ниже края оптического поглощения в жидкостях и твердых телах. Однако оно дает слишком слабое резонансное возрастание рассеяния вблизи края поглощения, поскольку в $\text{Re}\{\epsilon\}$ доминирующий вклад дают переходы с более высокой энергией, тогда как рассеяние сильно зависит от влияния напряжений на ближайшую энергетическую щель. Кроме того, модель, построенная на основе закона Лорентц — Лоренца, не может описывать эффекты пьезодвулучепреломления или рассеяния света сдвигowymi волнами.

Более подробное микроскопическое рассмотрение проблемы рассеяния света в кристаллах было дано Лоудоном [6.31]. Он получил следующие выражения:

$$\sigma_B = \left(\frac{e}{\hbar mc}\right)^4 \frac{kT}{2\rho v_q^2} \frac{\omega_s}{\omega_i} |R_{is}^{lq}|^2, \quad (6.21)$$

$$R_{is}^{lq} = \frac{1}{V} \sum_{\mu\mu'k} \frac{\langle 0 | p_i | \mu k \rangle \chi_{\mu\mu'}^{lq} \langle \mu' k | p_s | 0 \rangle}{(\omega_{\mu k} - \omega_i)(\omega_{\mu' k} - \omega_s)}. \quad (6.22)$$

Его теория представляет собой описание с помощью теории возмущений процесса, посредством которого фотон (ω_i, \mathbf{k}_i) , падающий на кристалл, находящийся в основном состоянии $|0\rangle$, соз-

дает виртуальную электронно-дырочную пару в зоне μ с волновым вектором \mathbf{k} . Электрон или дырка затем взаимодействует с фононом (ω_q, \mathbf{q} , ветвь j) через деформационный потенциал $\chi_{\mu\mu'}^{jq}$, изменяя свое состояние к μ' , и затем рекомбинирует, излучая рассеянный фотон (ω_s, \mathbf{k}_s) со смещенной частотой. Волновые векторы фотонов и фононов считаются пренебрежимо малыми по сравнению с волновыми векторами электронно-дырочной пары (вертикальные переходы). В данном выражении V есть объем кристалла, $\langle |p| \rangle$ — матричный элемент дипольного момента, $\hbar\omega_{\mu k}$ — энергия состояния пары, отсчитанная от $|0\rangle$. Используемое определение деформационного потенциала связано с определением, даваемым Лоудоном, соотношением $\chi = qa\Xi$. Резонансные эффекты обусловлены знаменателем в (6.22), который уменьшается, когда частота света близка к частоте возбужденных электронных состояний. Члены со знаменателями вида $(\omega_{\mu k} + \omega_{i, s})$ были опущены.

Теория Лоудона в принципе может объяснить приведенные ниже экспериментальные данные по резонансному рассеянию света вследствие возможности выбора различных параметров зон. Однако многие из этих параметров определяются из оптического поглощения, и детали теории, по-видимому, менее важны, чем взаимосвязь между сечением рассеяния и поглощением. Поглощение в соответствии с Зейтцем [6.32] есть

$$\alpha_i(\omega_i) = \frac{2\pi e^2 \omega_i}{\hbar m^2 c \eta_i(\omega_i)} \frac{1}{V} \sum_{\mu k} \frac{|\langle 0 | p | \mu k \rangle|^2 (\gamma_{\mu k} / \omega_{\mu k}^2)}{(\omega_{\mu k} - \omega_i)^2 + \gamma_{\mu k}^2}. \quad (6.23)$$

Здесь $\gamma_{\mu k}$ — электронное затухание и $\eta_i(\omega_i)$ — медленно меняющаяся функция в рассматриваемой области частот. По-прежнему частотная зависимость в основном обусловлена резонансным знаменателем. Из (6.22) и (6.23) ясно, что если $(\omega_{\mu k} - \omega_i)$ много больше, чем ω_q и $\gamma_{\mu k}$, то $\sigma_B \sim \alpha_i^2$, если $\chi_{\mu\mu'}^{jq} \neq 0$ (разрешено внутризонное электрон-фононное рассеяние), или $\sigma_B \sim \alpha_i$, если $\chi_{\mu\mu'}^{jq} = 0$ (междузонное электрон-фононное рассеяние). Это двух- и трехзонные члены, обсуждавшиеся в гл. 2. На опыте, однако, коэффициент рассеяния Мандельштама — Бриллюэна может возрасти не так сильно, как поглощение. Это ясно видно из фиг. 6.5, где общая интенсивность рассеяния падает, когда энергетическая щель подгоняется по частоте к частоте возбуждающего света посредством нагрева кристалла. Как показано Лоудоном [6.33], расходимость σ_B при $\omega_i \rightarrow \omega_{\mu k}$ не имеет места для модели сферических зон вследствие очень малой плотности электронных состояний. Пайн [6.29] получил, что указанное выше соотношение между σ_B и α_i для внутризонного рассеяния сохраняется для модели сферических зон.

В более поздней работе Бурштейн и др. [6.34] распространили теорию Лоудона для резонансного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна на случай кристалла с экситонами. Они рассматривали сильно связанные между собой свет и квазилокализованную электронно-дырочную пару как поляритон и изучали рассеяние поляритонов фононами. Полученное ими выражение для эффективности рассеяния может быть записано как

$$\sigma_B = \left(\frac{\omega_s}{2\pi\hbar} \right)^2 \frac{kT}{2\rho v_q^2} \frac{|M_{is}^{jq}|^2}{v_p^2(\omega_s) v_g(\omega_s) v_g(\omega_i)}, \quad (6.24)$$

$$M_{is}^{jq} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\mu'} \left(1 + \frac{\omega_\mu \omega_{\mu'}}{\omega_s \omega_i} \right) S_\mu^{1/2}(\omega_i) \chi_{\mu\mu'}^{jq} S_{\mu'}^{1/2}(\omega_s). \quad (6.25)$$

Здесь $v_p(\omega)$ и $v_q(\omega)$ — фазовые и групповые скорости поляритонов частоты ω и $S_\mu(\omega)$ — так называемая экситонная сила поляритона. Эти величины определяются следующими соотношениями:

$$\frac{v_p(\omega) v_g(\omega)}{c^2} = \left[1 + \sum_{\mu'} \frac{4\pi\beta_{\mu'} \omega_{\mu'}^4}{(\omega_{\mu'}^2 - \omega^2)^2} \right]^{-1}, \quad (6.26)$$

$$S_\mu(\omega) = \frac{4\pi\beta_\mu \omega_\mu^3 \omega}{(\omega_\mu^2 - \omega^2)^2} \left[\frac{v_p(\omega) v_g(\omega)}{c^2} \right], \quad (6.27)$$

где сила осциллятора β_μ может быть выражена через матричные элементы дипольного момента

$$\beta_\mu = \left(\frac{2e^2 N}{m^2 \hbar V} \right) \frac{|p_{0\mu}|^2}{\omega_\mu^3}. \quad (6.28)$$

Результаты Лоудона [6.31], основанные на теории возмущений, в пределе узких зон без дисперсии (таких, что $\sum_k \rightarrow N$), аналогичны результатам рассмотренной поляритонной теории, за исключением множителя $v_p(\omega_i)/v_p(\omega_s)$, который всегда близок к единице. Следовательно, нет заметного различия в предсказываемом резонансном поведении между двумя рассматриваемыми теориями. С другой стороны, если учитывать электрон-фононное взаимодействие, осуществляемое посредством электрического поля, сопровождающего полярные фононы или фононы в пьезоэлектрике, то важно различать экситонные и зонные состояния. Учет электрического поля приводит к увеличению электрооптического вклада в рассеяние света, в котором участвуют главным образом экситонные промежуточные состояния. Доказательством этого является большая интенсивность

резонансного комбинационного рассеяния продольными оптическими (LO) фононами по отношению к рассеянию поперечными оптическими (TO) фононами в CdS [6.35]. Однако, как показали Бурштейн и др. [6.34], электрическое поле, сопровождающее LA -фононы в CdS вследствие пьезоэффекта, составляет всего лишь несколько процентов от поля LO -фононов, поэтому следует ожидать, что электрооптический вклад в рассеяние Мандельштама — Бриллюэна невелик. На опыте [6.29] резонансное возрастание рассеяния одинаково для LA -фононов, распространяющихся как вдоль пьезоэлектрически неактивной a -оси, так и вдоль пьезоэлектрически активной c -оси в кристалле CdS , что подтверждает ожидаемое.

6.4.2. Экспериментальные значения коэффициентов рассеяния

Существуют три типа экспериментов по рассеянию Мандельштама — Бриллюэна, в которых наблюдалась резонансная дисперсия коэффициента рассеяния вблизи края оптического поглощения в полупроводниках. Первыми были эксперименты Телла и др. [6.36], в которых изучалось рассеяние света на малые углы LA -фононами с частотой 50 МГц, распространяющимися вдоль a -оси в CdS и ZnO и генерируемыми внешним источником. Частота падающего света, идущего от дуговой ксеноновой лампы, могла изменяться с помощью монохроматора в диапазоне нескольких тысяч ангстрем вплоть до предела прозрачности кристалла. В этом широком спектральном диапазоне компоненты p_{31} и p_{21} тензора упругооптических коэффициентов изменялись почти в десять раз, а дисперсия компоненты p_{11} была заметно меньше.

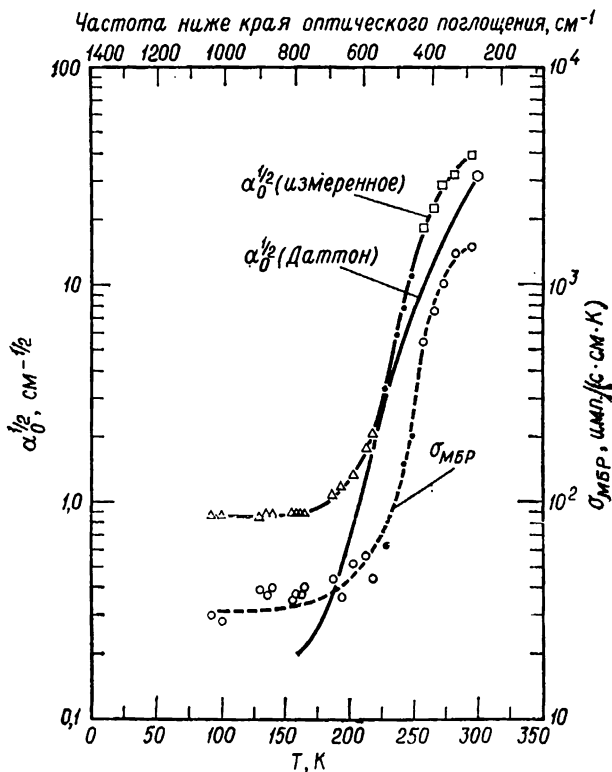
Вторым экспериментом было измерение теплового рассеяния Мандельштама — Бриллюэна LA -фононами, распространяющимися вдоль c -оси в CdS , проведенное Пайном [6.29]. В этом случае ширина энергетической щели изменялась посредством нагрева кристалла, так это излучение аргонового лазера с длиной волны 5145 Å попадало в хвост оптического поглощения, и при этом наблюдалось сильное возрастание коэффициента рассеяния. Коэффициент рассеяния определялся по данным об интенсивности рассеяния с учетом поправок на поглощение света в кристалле, используя соотношение

$$I_s/I_i = \sigma_B [1 - \exp(-2\alpha_i L)] / 2\alpha_i. \quad (6.29)$$

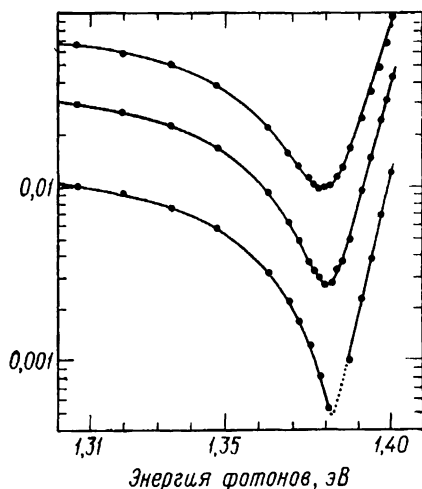
Для прозрачных образцов $I_s/I_i \sim \sigma_B L$, в то время как для поглощающих образцов $I_s/I_i \sim \sigma_B / 2\alpha_i$. Во втором случае, если $\sigma_B \sim \alpha_i$ (или α_i^2), как в теории Лоудона для междузонного (или внутризонного) электрон-фононного взаимодействия, изме-

ряемая интенсивность рассеяния должна быть независима от поглощения (или пропорциональна ему). Вместо этого было обнаружено, что σ_B приблизительно пропорционально $\alpha^{1/2}$, как это показано на фиг. 6.6. В коэффициент рассеяния, представленный на фиг. 6.6, введены температурные поправки в соответствии с (6.7), (6.21) или (6.24), так как ширина энергетической щели изменяется посредством нагрева. Шкала, названная «частота ниже края оптического поглощения», получена с помощью соотношения $E_g(T) = (20840 - 3,82 T) \text{ см}^{-1}$, вытекающего из данных Даттона [6.30].

В экспериментах третьего типа по резонансному рассеянию Мандельштама — Бриллюэна изучалось рассеяние света дуговой лампы, профильтрованного монохроматором, поперечными акустическими фонами в акустоэлектрических доменах. Геррод и Брей [6.7] обнаружили резкий минимум в частотной зависимости интенсивности рассеяния, расположенный примерно на



Фиг. 6.6. Оптическое поглощение и коэффициент резонансного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в CdS при длине волны света 5145 Å.

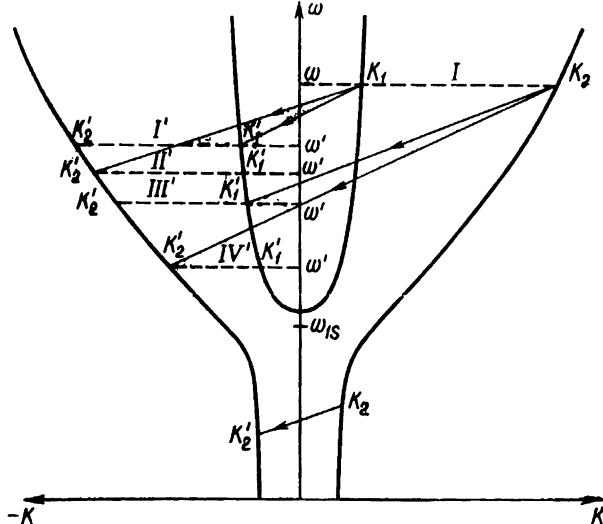


Фиг. 6.7. Дисперсионные кривые для рассеяния Мандельштама — Бриллюэна сдвиговыми волнами в GaAs, генерируемыми акустоэлектрическим способом. Выше расположенные кривые соответствуют большим акустическим потокам.

30 мэВ ниже края оптического поглощения в GaAs (фиг. 6.7). Существование этого минимума было объяснено взаимной компенсацией вкладов в (6.22) от резонансной полосы и нерезонансных состояний, имеющих противоположные знаки. Однако остаточное рассеяние в области минимума не было равно нулю и зависело от интенсивности акустического потока. Можно предположить, что пространственные неоднородности в энергетической щели, вызванные неоднородным акустическим потоком, приводят к размытию минимума и отличию интенсивности рассеяния от нуля в минимуме. Дисперсия коэффициента рассеяния Мандельштама — Бриллюэна в точности соответствовала данным по дисперсии ρ_{44} , полученным с помощью пьезодвулучепреломления при энергиях ниже 1,38 эВ. Следует отметить, что данные, представленные на фиг. 6.7, нормированы по отношению к свету, пропускаемому образцом, что вносит поправки на поглощение света вдоль оптического пути. Однако I_s/I_t никогда не превышает единицы, и I_s и I_t стремятся к нулю при приближении к краю поглощения. Это показывает, что интенсивность резонансной части рассеяния Мандельштама — Бриллюэна возрастает медленнее, чем поглощение, так же как и в случае компоненты $|\rho_{33}|^2$ в CdS. Ямада и др. [6.37] наблюдали аналогичную резонансную компенсацию в частотной зависимости $|\rho_{44}|^2$ в CdS, акустоэлектрически возбуждая сдвиговые волны.

6.4.3. Предсказание существования новых типов волн

Рассмотрение рассеяния Мандельштама — Бриллюэна на основе экситонов — поляритонов [6.34] позволило Бренигу и др. [6.38] предсказать существование некоторых новых типов волн, участвующих в рассеянии при энергиях падающего света выше резонанса со свободными экситонами. Свободный экситон имеет конечную эффективную массу, поэтому фотонно-экситонный поляритон характеризуется пространственной дисперсией, что показано схематически на фиг. 6.8. В отсутствие фотонно-экситонной связи частота экситона при нулевом волновом векторе есть ω_{1s} . При частотах ниже этого резонанса происходит обычное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна, обозначенное нижней линией $K_2 \rightarrow K'_2$. В области выше резонанса падающий фотон частоты ω может рассеиваться по четырем каналам ω' , соответствующим парам волновых векторов $K_1 \rightarrow K'_1$, $K_1 \rightarrow K'_2$, $K_2 \rightarrow K'_2$ и $K_2 \rightarrow K'_1$. Последние три комбинации соответствуют новым модам, возбуждение которых осуществляется через экситоноподобную ветвь. Представлен только стоксов процесс для рассеяния назад с участием одной фононной ветви. Наклоны линий со стрелками характеризуют фазовые скорости фононов. Исследование этих новых мод может применяться для измерения дисперсии акустических фононов или экситонов в области больших волновых векторов, если дисперсия одних из этих возбуждений известна из независимых измерений.



Фиг. 6.8. Дисперсионные кривые для поляритонов, образованных фотонами и свободными экситонами, и переходы при рассеянии Мандельштама — Бриллюэна в направлении назад.

Сечение рассеяния для каждого из этих каналов содержит смесь фотонных и экситонных сил в начальном и конечном поляритонных состояниях, как это дается (6.27), (6.26) для связанного экситона. Брениг и др. [6.38] показали, что новые моды могут наблюдаться на опыте вблизи резкого резонанса, соответствующего свободному экситону.

Можно отметить, что из дисперсионных кривых на фиг. 6.8 следует, что разрешенным является рассеяние на малые углы с переходами между поляритонными ветвями или на одной ветви вблизи $v_g(\omega) = v_q$. Такого типа рассеяние из-за большого поглощения света можно наблюдать, по-видимому, лишь на очень тонких образцах. Кроме того, рассеяние в направлении назад может не наблюдаться, если сечение рассеяния растет слабее, чем поглощение, как в рассмотренных ранее случаях резонансного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна.

6.5. Вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна

При сильном оптическом возбуждении стокового компонента рассеянного света и акустическая волна могут экспоненциально усиливаться посредством параметрического процесса. Этот эффект, известный под названием вынужденного рассеяния Мандельштама — Бриллюэна, наблюдался впервые в α -кварце и сапфире Чао и др. [6.39]. Экспоненциальный коэффициент усиления, следующий из их теории для стационарного состояния, имеет вид

$$g_B = 2\pi^2 |\mathbf{e} \cdot \mathbf{p} \cdot \mathbf{e}|^2 / n_i \lambda_s^2 \rho v_q \Gamma_q. \quad (6.30)$$

Он включает коэффициент рассеяния Мандельштама — Бриллюэна σ_B и коэффициент затухания фононов Γ_q . Обычно наибольшее усиление имеют продольные акустические волны, и они возбуждаются наиболее сильно. При импульсном возбуждении, когда длительность импульса меньше, чем Γ_q^{-1} , усиление уменьшается.

Хотя вынужденное рассеяние наблюдалось во многих твердых телах и жидкостях, в полупроводниках, имеющих большие фотоупругие коэффициенты, происходит паразитный нагрев, который уменьшает интенсивность или делает невозможным вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна. Однако Азам и др. [6.40] наблюдали вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна в обратном направлении в Ge при использовании излучения CO₂-лазера с модулированной добротностью. Измеренный ими коэффициент усиления соответствовал (6.30), причем фотоупругие коэффициенты брались в лоренцевом при-

ближении. До 20% падающего света преобразовывалось в стоксово излучение. Возбуждаемый при этом акустический поток по оценкам составлял примерно 500 Вт/см², хотя непосредственным образом он не измерялся.

Крессель и Мироп [6.41] предположили, что разрушение инжекционных лазеров из GaAs может быть обусловлено вынужденным рассеянием Мандельштама — Бриллюэна. Образование ямки на поверхности зеркала при этом может быть вызвано сильным акустическим потоком. Порог разрушения возрастал с температурой в соответствии с возрастанием G_q . Он также возрастал для более коротких импульсов, что указывает на уменьшение коэффициента усиления в переходном режиме. Однако прямого наблюдения рассеянного света с частотным сдвигом не проводилось, поэтому механизм разрушения окончательным образом не установлен.

Литература

- 6.1. *Nye J. F.*, Physical properties of Crystals, Clarendon Press, Oxford, 1964, Chapter 13. (Имеется перевод: Дж. Най, Физические свойства кристаллов, изд-во «Мир», 1967.)
- 6.2. *Benedek G. B., Fritsch K.*, Phys. Rev., **149**, 647 (1966).
- 6.3. *Born M., K. Huang*, Dynamical Theory of Crystal Lattices, (Clarendon Press, Oxford, 1954, Section 50).
- 6.4. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.*, Электродинамика сплошных сред, Физматгиз, 1959.
- 6.5. *Nelson D. F., Lazay P. D.*, Phys. Rev. Letters, **25**, 1187 (1970).
- 6.6. *Nelson D. F., Lax M.*, Phys. Rev., **B3**, 2778 (1971).
- 6.7. *Garrod D. K., Bray R.*, Phys. Rev., **B6**, 1314 (1972).
- 6.8. *Shapiro S. M., Gammon R. W., Cummins H. Z.*, Appl. Phys. Letters, **9**, 157 (1966).
- 6.9. *Durand G. E., Pine A. S.*, IEEE J. Quant. Electron., QE **4**, 523 (1968).
- 6.10. *Pine A. S.*, Phys. Rev., **B5**, 2997 (1972).
- 6.11. *Sandercocock J. R.*, в книге: 2nd Intern. Conf. on Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski, Flammarion Paris, 1971, p. 9.
- 6.12. *Hutson A. R., White D. L.*, J. Appl. Phys., **33**, 40 (1962).
- 6.13. *Zucker J., Zemon S.*, Appl. Phys. Letters, **9**, 398 (1966).
- 6.14. *Meyer N. I., Jørgensen M. H.*, Advances in Solid State Physics, Pergamon Press, Vieweg, 1970, Chapter 2.
- 6.15. *Spears D. L.*, Phys. Rev., **B2**, 1931 (1970).
- 6.16. *Jacoboni C., Prohofsky E. W.*, J. Appl. Phys., **40**, 454 (1969).
- 6.17. *Many A., Gelbart U.*, Appl. Phys. Letters, **19**, 192 (1971).
- 6.18. *Spector H. N.*, в книге: Solid State Physics, ed. by F. Seitz and D. Turnbull, Academic Press, New York, 1966, vol. 19, p. 291.
- 6.19. *Null K. W.*, Ph. D. dissertation, MIT Electr. Engrng. Dept., 1966, неопубликовано.
- 6.20. *Fried B. D., Conte S. D.*, The Plasma Dispersion Function, Academic Press, New York, 1961.
- 6.21. *Jacoboni C., Prohofsky E. W.*, Phys. Rev., **B1**, 697 (1970).
- 6.22. *Wakita K., Umeno M., Takagi K., Miki S.*, J. Phys. Soc. Japan, **35**, 149 (1973).
- 6.23. *Wakita K., Umeno M., Hamada S., Miki S.*, Jap. J. Appl. Phys., **12**, 708 (1973).

- 6.42. *Smith R. W.*, в книге 1st Intern. Conf. on Light Scattering Solids, ed. by G. B. Wright, Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1969, p. 611.
- 6.25. *Smith R. W.*, J. Acoust. Soc. Am., **49**, 1033 (1970).
- 6.26. *Mooradian A., Wright G. B.*, Phys. Rev. Letters, **16**, 999 (1966).
- 6.27. *Scott J. F., Damen T. C., Leite R. C. C., Shah J.*, Phys. Rev., B1, 4330 (1970).
- 6.27a. *Dresselhaus G., Pine A. S.*, Solid State Commun., **16**, 1001 (1975).
- 6.276. *Pine A. S., Dresselhaus G.*, в книге: 3rd Intern. Conf. on Light Scattering in Solids, ed. by M. Balkanski, Flammarion, Paris, 1976, p. 138.
- 6.27в. *Bennett B. I., Maradudin A. A., Swanson L. R.*, Ann. Phys. (N. Y.), **71**, 357 (1972).
- 6.28. *Sandercock J. R.*, Phys. Rev. Letters, **28**, 237 (1972).
- 6.29. *Pine A. S.*, Phys. Rev., B5, 3003 (1972).
- 6.30. *Dutton D.*, Phys. Rev., **112**, 785 (1958).
- 6.31. *Loudon R.*, Proc. Roy. Soc. (London), A275, 218 (1963).
- 6.32. *Seitz F.*, Modern Theory of Solids, McGraw-Hil, New York, 1940, Chapter 17. (Имеется перевод: Зейтц Ф., Современная теория твердого тела, Гостехиздат, М. — Л., 1949.)
- 6.33. *Loudon R.*, J. Phys. Radium, **26**, 677 (1965).
- 6.34. *Burstein E., Ito R., Pinczuk A., Shand M.*, J. Acoust. Soc. Am., **49**, 1013 (1971).
- 6.35. *Leite R. C. C., Damen T. C., Scott J. F.*, в книге: 1st Intern. Conf. on Light Scattering in Solids, ed. by G. B. Wright, Springer, New York, Heidelberg, Berlin, 1969, p. 359.
- 6.36. *Tell B., Worlock J. M., Martin R. J.*, Appl. Phys. Letters, **6**, 123 (1965).
- 6.37. *Yamada M., Ando K., Hamaguchi C., Nakai J.*, J. Phys. Soc. Japan, в печати.
- 6.38. *Brenig W., Zeyher R., Birman J. L.*, Phys. Rev., B6, 4617 (1972).
- 6.39. *Chiao R. Y., Townes C. H., Stoeckf B. P.*, Phys. Rev. Letters, **12**, 592 (1964).
- 6.40. *Asam P., Deuflhard P., Kaiser W.*, Phys. Letters, 27A, 78 (1968).
- 6.41. *Kressel H., Mierop H.*, J. Appl. Phys., **38**, 5419 (1967).

7. Вынужденное комбинационное рассеяние света

И. Р. Шен¹⁾

Вынужденное комбинационное рассеяние света было случайно открыто Вудбери и Нгом в 1962 г. [7.1]. При исследовании модуляции добротности рубинового лазера с помощью ячейки Керра из нитробензола они обнаружили интенсивное инфракрасное излучение, идущее от ячейки Керра, происхождение которого они первоначально не определили. Первая правильная интерпретация этого явления как вынужденного комбинационного рассеяния света в нитробензоле была предложена Экхартом [7.2] и вскоре проверена экспериментально Экхартом и др. [7.3].

В последующем подобный эффект наблюдался во многих других жидкостях Экхартом и др. [7.3], Геллером и др. [7.4] и Стоичевым [7.5], в некоторых твердых телах Экхартом и др. [7.6] и в газообразном водороде Минком и др. [7.7]. Первое теоретическое рассмотрение вынужденного комбинационного рассеяния было проведено Хеллуортом [7.8].

В табл. 7.1 приведены данные для некоторых материалов, в которых наблюдалось как спонтанное, так и вынужденное комбинационное рассеяние света. Как видно из этой таблицы, для того чтобы возбудить из шумовых фотонов e^{30} фотонов, соответствующих вынужденному комбинационному рассеянию, необходимо использовать лазерный пучок с интенсивностью 1 ГВт/см^2 , распространяющийся в ячейке с нитробензолом длиной 15 см. Эти данные примерно одинаковы для большинства жидкостей, в которых наблюдалось вынужденное комбинационное рассеяние света. Однако в ранних экспериментах по вынужденному комбинационному рассеянию применялись лазерные пучки с интенсивностью менее 100 МВт/см^2 и все же наблюдалось более чем e^{30} фотонов в секунду, соответствующих рассеянию света. Эта аномалия, а также ряд других наблюдавшихся аномалий [7.5], таких, как чрезвычайно резкий порог для вынужденного рассеяния, асимметрия в интенсивности рассеяния вперед и назад, заметное спектральное уширение рассеянного излучения и т. п.; были в течение нескольких лет непонятны исследователям, работавшим в данной области. Как мы увидим в последующих

¹⁾ Shen Yuen-Rom, University of California, Department of Physics, Berkeley, USA.

Таблица 7.1

Сдвиг частоты, ширина линии и сечение рассеяния для спонтанного комбинационного рассеяния света, а также соответствующие коэффициенты усиления вынужденного расстояния в некоторых веществах

Вещество	Сдвиг частоты, см ⁻¹	Ширина линии 2Г, см ⁻¹	Сечение рассеяния $d\sigma/d\Omega \cdot 10^8$, см ⁻¹ ·ср ⁻¹	Коэффициент усиления $G_R \cdot 10^3$, см/МВт
H ₂ , газ а)	4155	0,2		1,5 (300 К, 10 атм)
O ₂ , жидкий	1522	0,177	0,48±0,14	14,5±4
N ₂ , жидкий	2326,5	0,067	0,29±0,09	17±5
Бензол	992	2,15	3,06	2,8
Сероуглерод	655,6	0,50	7,55	24
Нитробензол	1345	6,6	6,4	2,1
Ниобат лития (LiNbO ₃)	248	7	262	28,7
InSb б)	0—300	0,3	10	1,7·10 ⁴

а) Hagenlocker E. E., Minck R. W., Rado W. G., Phys. Rev., 154, 226 (1967).

б) Для концентрации носителей $n_e \approx 10^{16}$ см⁻³.

разделах, в настоящее время предполагается, что эти аномалии вызваны самофокусировкой падающего лазерного луча в среде.

При вынужденном комбинационном рассеянии света наблюдаются как стоксово, так и антистоксово излучения. Наблюдение вынужденного антистоксова комбинационного рассеяния [7.9] было неожиданным, так как из простой теории двухфотонных переходов следует, что коэффициент усиления для антистоксова рассеяния при тепловом равновесии, как это мы увидим позднее, является отрицательным. Антистоксово излучение в действительности генерируется посредством параметрического связывания с лазерным и стоксовым излучением. Это также объясняет, почему антистоксово излучение, генерируемое в жидкостях и твердых телах, всегда имеет интенсивные компоненты, распространяющиеся под углом к падающему лазерному лучу.

Часто наблюдались также стоксово и антистоксово рассеяния высокого порядка [7.9, 7.10]. По-видимому, это рассеяние можно объяснить ступенчатыми процессами. Вследствие очень большой интенсивности лазерного излучения в среде (обычно в локальных областях из-за внешней фокусировки или самофокусировки) сначала генерируются интенсивные стоксово и антистоксово излучения первого порядка, которые в свою очередь могут стать достаточно интенсивными, чтобы генерировать комбинационное рассеяние более высокого порядка. Как мы увидим

позднее, теоретическое описание этого ступенчатого процесса вынужденного комбинационного рассеяния очень сложно.

Сначала интерес к вынужденному комбинационному рассеянию света был обусловлен тем, что оно давало интенсивное когерентное излучение на новых частотах и могло объяснять механизм потерь при распространении мощных лазерных пучков в среде, например в атмосфере. Позднее было показано, что частоту вынужденного комбинационного рассеяния фононами, которые активны в рассеянии и поглощении света, можно непрерывно изменять в определенной области посредством изменения направления распространения пучков света в кристалле [7.11]. Это явление известно под названием вынужденного рассеяния света поляритонами. В этом случае одновременно с вынужденным рассеянием генерируется перестраиваемое по частоте излучение в далекой инфракрасной области [7.12]. Затем было обнаружено, что вынужденное комбинационное рассеяние света может также происходить при двухфотонных переходах с переворотом спина в полупроводниках (впервые наблюдалось в InSb) [7.13]. Частота рассеянного света также может варьироваться непрерывно с помощью изменения зеemanовского расщепления внешним магнитным полем. Так как переходы с переворотом спина могут вызываться непосредственно излучением в далекой инфракрасной области, эта проблема имеет много общего с проблемой вынужденного рассеяния света поляритонами. Действительно, мы можем использовать теорию вынужденного рассеяния света поляритонами для корректного описания как вынужденного рассеяния, так и генерации излучения в далекой инфракрасной области при переходах с переворотом спина в InSb [7.14].

Времена релаксации при комбинационном рассеянии света в жидкостях и твердых телах обычно очень малы, порядка пикосекунд. Следовательно, при лазерных импульсах длительностью порядка наносекунд комбинационное рассеяние света (при отсутствии самофокусировки) может несомненно рассматриваться как квазистационарный процесс. Но когда используются пикосекундные лазерные импульсы, могут становиться важными переходные эффекты в рассеянии [7.15]. Теория переходных процессов при вынужденном комбинационном рассеянии света сейчас достаточно развита [7.16]. В экспериментах переходные процессы в рассеянии использовались для возбуждения когерентных молекулярных колебаний или колебаний фононов в среде. Исследуя затухание таких вынужденных колебаний, можно измерять соответствующие колебательные времена релаксации [7.17, 7.18]. К настоящему времени это служит единственным методом прямого измерения времен релаксации колебаний в жидкостях и твердых телах.

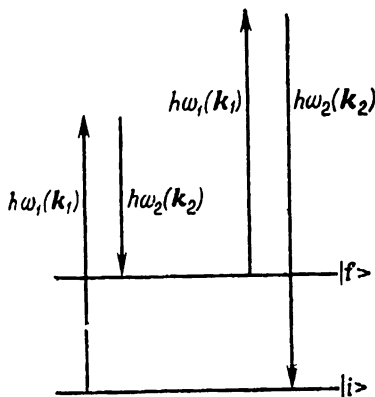
В разд. 7.2 мы обсудим классическую теорию вынужденного комбинационного рассеяния света. Будет использоваться метод связанных волн [7.19] для описания генерации стоксова и антистоксова излучений первого и более высокого порядков [7.20]. В разд. 7.3 приведен обзор экспериментальных результатов по вынужденному комбинационному рассеянию света и показано, как можно объяснить различные аномальные эффекты, которые наблюдаются при вынужденном рассеянии. В разд. 7.4 и 7.5 обсуждаются два специальных случая вынужденного комбинационного рассеяния, а именно вынужденное рассеяние света поляритонами и вынужденное рассеяние при переходах с переворотом спина. В разд. 7.6 рассматриваются переходные процессы при вынужденном рассеянии света, когда ширина импульса поля накачки меньше или сравнима с временами релаксации возбуждений, участвующих в рассеянии. В разд. 7.7 мы обсудим различные возможные применения вынужденного комбинационного рассеяния света. К ним относятся измерения времен релаксации фононов или колебаний атомов, измерения нелинейных коэффициентов преломления третьего порядка, определение малой концентрации веществ, спектроскопические исследования возбуждений малой энергии, нагрев плазмы, распространение лазерных пучков большой мощности в среде. Наконец, в разд. 7.8 приведены краткие заключительные замечания о предполагаемом развитии исследований в данной области в будущем.

В литературе уже имеется несколько обзорных статей по вынужденному комбинационному рассеянию [7.21, 7.22]¹⁾. В настоящей работе мы уделим наибольшее внимание основным принципам эффекта и более новым достижениям в этой области. Ссылки, приведенные здесь, являются далеко не полными. Более подробный список литературы дан в работах [7.21, 7.22].

7.1. Основные принципы

Хорошо известно, что комбинационное рассеяние света является прямым двухфотонным процессом. В этом процессе одновременно поглощается один фотон с частотой $\omega_1(\mathbf{k}_1)$ и излучается другой фотон с частотой $\omega_2(\mathbf{k}_2)$, тогда как вещество переходит из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ (фиг. 7.1). Закон сохранения энергии требует, чтобы величина $\hbar(\omega_1 - \omega_2)$ равнялась разности энергий двух состояний $E_f - E_i = \hbar\omega_{fi}$ с точностью, определяемой шириной линии. Мы можем иметь $\omega_1 > \omega_2$ или $\omega_1 < \omega_2$. Первый случай соответствует стоксову рассеянию, второй — антистоксову.

¹⁾ Вследствие пропуска ссылки [7.2] в работе [7.21] неправильно описана история открытия вынужденного рассеяния света.



Фиг. 7.1. Схематическое изображение переходов из начального состояния $|i\rangle$ в конечное состояние $|f\rangle$ при стоксовом ($\omega_1 > \omega_2$) и антистоксовом ($\omega_1 < \omega_2$) комбинационном рассеянии света.

Прямой расчет с помощью второго порядка теории возмущений дает следующее выражение для вероятности перехода, соответствующего комбинационному рассеянию света, в единицу времени, в единицу объема, в единичном интервале энергии [7.23]:

$$\frac{dW_{fi}}{d(\hbar\omega)} = (8\pi^3 N \omega_1 \omega_2 / \epsilon_1 \epsilon_2) |\langle f | M | i \rangle|^2 |\langle \alpha_f | a_2^\dagger a_1 | \alpha_i \rangle|^2 g(\Delta\omega),$$

$$M = \frac{e^2}{m^2 \omega_1 \omega_2} \sum_s \left[\frac{e^{-ik_2 \cdot r} (\mathbf{p} \cdot \hat{\epsilon}_2) |s\rangle \langle s| (\mathbf{p} \cdot \hat{\epsilon}_1) e^{ik_1 \cdot r}}{\hbar(\omega_1 - \omega_{si})} - \frac{(\mathbf{p} \cdot \hat{\epsilon}_1) e^{ik_1 \cdot r} |s\rangle \langle s| e^{-ik_2 \cdot r} (\mathbf{p} \cdot \hat{\epsilon}_2)}{\hbar(\omega_2 + \omega_{si})} \right]. \quad (7.1)$$

Здесь N есть число молекул или элементарных ячеек в единице объема среды, ϵ — диэлектрическая проницаемость, \mathbf{p} — оператор импульса, $\hat{\epsilon}$ обозначает поляризацию поля, $|s\rangle$ — промежуточное состояние материальной системы, $|\alpha\rangle$ — состояние поля излучения, a^\dagger и a — операторы рождения и уничтожения фотонов соответственно и, наконец, $g(\Delta\omega = \omega_1 - \omega_2 - \omega_{fi})$ — комбинированная плотность состояний для перехода. Если переходу при рассеянии соответствует лоренцева форма линии, то $g(\Delta\omega) = \Gamma/\pi[(\Delta\omega)^2 + \Gamma^2]$, где Γ есть полуширина линии.

Вероятность перехода W_{fi} в (7.1) пропорциональна $|\langle \alpha_f | a_2^\dagger a_1 | \alpha_i \rangle|^2$. Если процесс рассеяния происходит практически в отсутствие фотонов с частотой ω_2 , то он называется спонтан-

ным комбинационным рассеянием света. В этом случае величина W_{fi} просто пропорциональна $|\langle \alpha_f | a_1 | \alpha_i \rangle|^2$. Если же фотоны с частотой ω_2 присутствуют, то рассеяние называется вынужденным комбинационным рассеянием. В частном случае, когда состояния содержат целые числа фотонов с частотами ω_1 и ω_2 , так что $|\alpha_i\rangle = |n_1, n_2\rangle$ и $|\alpha_f\rangle = |n_1 - 1, n_2 + 1\rangle$, мы имеем $W_{fi} \sim \sim n_1(n_2 + 1)$; спонтанное комбинационное рассеяние соответствует $n_2 = 0$. В общем случае состояния поля излучения более сложны [7.24], и такое простое соотношение не выполняется. Однако если средние числа фотонов \bar{n}_1 и \bar{n}_2 с частотами ω_1 и ω_2 значительно больше чем 1, приближение $|\langle \alpha_f | a_2^\dagger a_1 | \alpha_i \rangle|^2 \approx \bar{n}_1 \bar{n}_2$ является очень хорошим [7.24].

Таким образом, мы предполагаем, что сечение рассеяния для спонтанного комбинационного рассеяния света должно быть прямо пропорционально коэффициенту усиления при вынужденном рассеянии. По определению, дифференциальное сечение рассеяния $d^2\sigma/d(\hbar\omega_2)d\Omega$ есть вероятность рассеяния падающего фотона с частотой ω_1 в единице объема вещества с возбуждением фотона с частотой ω_2 заданной поляризации, распространяющегося в единичном телесном угле вокруг Ω , с энергией в единичном интервале энергии вблизи $\hbar\omega_2$. Так как плотность мод излучения в единичном телесном угле есть $g_E d\omega_2 = k_2^2 dk_2 / (2\pi)^3$, мы имеем

$$\begin{aligned} d^2\sigma/d(\hbar\omega_2)d\Omega &= \rho_i g_E [dW_{fi}/d(\hbar\omega_2)] / |\langle \alpha_f | a_2^\dagger a_1 | \alpha_i \rangle|^2 c = \\ &= N \frac{\omega_1 \omega_2^3 \epsilon_2^{1/2}}{c^4 \epsilon_1} |M_{fi}|^2 g(\Delta\omega) \rho_i, \quad (7.2) \end{aligned}$$

где $M_{fi} = \langle f | M | i \rangle$ и ρ_i есть заселенность состояния $|i\rangle$. При усилении вынужденного комбинационного рассеяния изменение числа неупруго рассеянных фотонов в одной моде на единицу длины равно [7.8]

$$\begin{aligned} \frac{d\bar{n}_2}{dz} &= \left(\frac{dW_{fi}}{d\omega_2} \rho_i - \frac{dW_{if}}{d\omega_2} \rho_f \right) \epsilon_2^{1/2} / c - \alpha_2 \bar{n}_2 \approx \\ &\approx (G_R - \alpha_2) \bar{n}_2, \quad \text{если } \bar{n}_1, \bar{n}_2 \gg 1, \quad (7.3a) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} G_R &= 8\pi^3 N \hbar (\omega_1 \omega_2 / \epsilon_1 \epsilon_2) |M_{fi}|^2 g(\Delta\omega) (\rho_i - \rho_f) \bar{n}_1 (\epsilon_2^{1/2} / c) = \\ &= \frac{4\pi^2 c^3 \epsilon_1}{\omega_1 \omega_2^2 \epsilon_2 \rho_i} (\rho_i - \rho_f) \left(\frac{d^2\sigma}{d(\hbar\omega_2)d\Omega} \right) |E_1|^2, \quad (7.3b) \end{aligned}$$

где α_2 — постоянная поглощения при ω_2 , $|E_1|^2 \epsilon_{1,r} / 2\pi = \bar{n}_1 \hbar\omega_1$ — энергия поля в единице объема, $\epsilon_{1,r}$ — вещественная часть диэлектрической проницаемости. Из уравнения (7.3) следует, что

G_R есть коэффициент усиления при вынужденном комбинационном рассеянии и что он пропорционален $d^2\sigma/d(\hbar\omega_2)d\Omega$. В следующем разделе мы покажем, что можно получить такое же выражение для G_R с помощью нелинейной оптической восприимчивости третьего порядка, называемой также комбинационной восприимчивостью.

Как видно из табл. 7.1, самым большим коэффициентом усиления вынужденного комбинационного рассеяния обладает InSb. Из (7.3) следует, что $n_2(t) = n_2(0) \exp[(G_R - \alpha_2)t]$. Тогда даже в InSb для получения e^{30} рассеянных фотонов из одного шумового фотона в кристалле длиной 1 см необходимо, чтобы интенсивность падающего луча CO_2 лазера составляла 2 МВт/см². По этой причине вынужденное рассеяние смогли наблюдать только после того, как были разработаны высокомоощные лазеры.

7.2. Теория вынужденного комбинационного рассеяния света

В последующем теоретическом рассмотрении вынужденного комбинационного рассеяния света (ВКР) мы будем использовать только полуклассическое описание, т. е. не будем проводить квантования электромагнитных полей. Это, конечно, неверно, когда число фотонов в рассеянной моде мало, например когда ВКР только начинает возбуждаться спонтанно рассеянными фотонами. Следовательно, приведенное описание пригодно только для того режима усиления ВКР, при котором излучение, обусловленное комбинационным рассеянием света, достаточно интенсивно. Для ВКР, начинающего формироваться из спонтанного рассеяния, мы должны использовать полное квантовое описание, например (7.3а), с $W_{fi} \sim n_1(n_2 + 1)$ и $W_{if} \sim (n_1 + 1)n_2$ [7.25]. Имеется много работ по теории ВКР (см., например, [7.8, 7.26—7.30]). В этом разделе мы обсудим только метод описания усиления ВКР, основанный на связанных волнах [7.19, 7.20].

7.2.1. Связь между волной накачки и стоксовой волной

Рассмотрим задачу о ВКР в среде с энергетическими уровнями, представленными на фиг. 7.1. Предположим сначала, что присутствуют только две компоненты с частотами ω_1 и ω_2 , причем $\omega_1 > \omega_2$ (т. е. мы рассматриваем лишь стоксово рассеяние первого порядка). В полуклассическом рассмотрении эти две компоненты поля могут быть представлены волнами

$$\begin{aligned} \mathbf{E}_1 &= \mathcal{E}_1 \exp(i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r} - i\omega_1 t), \\ \mathbf{E}_2 &= \mathcal{E}_2 \exp(i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r} - i\omega_2 t). \end{aligned} \quad (7.4)$$

В стационарном состоянии они подчиняются волновым уравнениям

$$\begin{aligned} \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_1) - \frac{\omega_1^2}{c^2} \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{E}_1 &= \frac{4\pi\omega_1^2}{c^2} \mathbf{P}^{(3)}(\omega_1), \\ \nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_2) - \frac{\omega_2^2}{c^2} \mathbf{e}_2 \cdot \mathbf{E}_2 &= \frac{4\pi\omega_2^2}{c^2} \mathbf{P}^{(3)}(\omega_2). \end{aligned} \quad (7.5)$$

Нелинейные поляризации \mathbf{P}^{NL} в среде с центром инверсии имеют вид [7.31]

$$\begin{aligned} \mathbf{P}^{(3)}(\omega_1) &\approx (\chi_1^{(3)} |E_1|^2 + \chi_{R1}^{(3)} |E_2|^2) \mathbf{E}_1, \\ \mathbf{P}^{(3)}(\omega_2) &\approx (\chi_{R2}^{(3)} |E_1|^2 + \chi_2^{(3)} |E_2|^2) \mathbf{E}_2, \end{aligned} \quad (7.6)$$

где $\chi^{(3)}$ — нелинейные восприимчивости третьего порядка. Для простоты мы будем считать $\chi^{(3)}$ скаляром.

Можно видеть, что два волновых уравнения (7.5) в действительности связаны друг с другом через члены $\chi_R^{(3)}$ в $\mathbf{P}^{(3)}$. Эта связь между E_1 и E_2 вызывает эффективную передачу энергии между двумя волнами. Величины $\chi_R^{(3)}$ известны под названием комбинационных восприимчивостей. Члены $\chi_1^{(3)}$ и $\chi_2^{(3)}$ в $\mathbf{P}^{(3)}$ просто изменяют диэлектрические проницаемости $\epsilon(\omega_1)$ и $\epsilon(\omega_2)$ в (7.5). Они ответственны за самофокусировку интенсивных световых пучков с конечным поперечным сечением. В последующем мы будем, однако, предполагать, что в среде распространяются бесконечные плоские волны, и, следовательно, будем пренебрегать членами $\chi_1^{(3)}$ и $\chi_2^{(3)}$.

Рассмотрим волны, распространяющиеся вдоль \hat{z} . Для кубической или изотропной среды $\nabla \times \nabla \times \mathbf{E} = -\partial^2 \mathbf{E} / \partial z^2$. Если скорость передачи энергии между \mathbf{E}_1 и \mathbf{E}_2 не слишком велика, \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 могут рассматриваться как медленно меняющиеся функции ($|\partial^2 \mathcal{E} / \partial z^2| \ll k |\partial \mathcal{E} / \partial z|$). Тогда (7.5) сводится к

$$\begin{aligned} \partial \mathcal{E}_1 / \partial z &= i(2\pi\omega_1^2 / c^2 k_1) \chi_{R1}^{(3)} |E_2|^2 \mathcal{E}_1, \\ \partial \mathcal{E}_2 / \partial z &= i(2\pi\omega_2^2 / c^2 k_2) \chi_{R2}^{(3)} |E_1|^2 \mathcal{E}_2, \end{aligned} \quad (7.7)$$

где $k = \omega e^{1/2} / c$. Из (7.7) мы получаем

$$\begin{aligned} \partial |\mathcal{E}_1|^2 / \partial z &= -(4\pi\omega_1^2 / c^2 k_1) (\text{Im } \chi_{R1}^{(3)}) |\mathcal{E}_1|^2 |\mathcal{E}_2|^2, \\ \partial |\mathcal{E}_2|^2 / \partial z &= -(4\pi\omega_2^2 / c^2 k_2) (\text{Im } \chi_{R2}^{(3)}) |\mathcal{E}_1|^2 |\mathcal{E}_2|^2. \end{aligned} \quad (7.8)$$

Мы можем теперь сравнить второе уравнение (7.8) непосредственно с (7.3), учитывая что $|\mathcal{E}_2|^2 \epsilon(\omega_1) / 2\pi = \bar{n}_2 \hbar \omega_2$. Тогда сразу же находим

$$\begin{aligned} G_R &= -(4\pi\omega_2^2 / c^2 k_2) (\text{Im } \chi_{R2}^{(3)}) |\mathcal{E}_1|^2, \\ \chi_{R2}^{(3)} &= \frac{-c^4 \epsilon_1}{\omega_1 \omega_2^3 \epsilon_2^{1/2} \rho_i} (\rho_i - \rho_f) \frac{1}{\hbar [(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fl}) - i\Gamma]} \frac{d\sigma}{d\Omega} + (\chi_{R2}^{(3)})_{NR}. \end{aligned} \quad (7.9)$$

Мы предполагаем здесь, что $g(\Delta\omega)$ имеет лоренцеву форму и $(\chi_{R2}^{(3)})_{NR}$ есть нерезонансный член, обусловленный нерезонансными виртуальными переходами. Отсюда получаем микроскопическое выражение для $\chi_{R2}^{(3)}$:

$$\chi_{R2}^{(3)} = -N |M_{fi}|^2 (\rho_i - \rho_f) / \hbar [(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fi}) - i\Gamma] + (\chi_{R2}^{(3)})_{NR}. \quad (7.10)$$

Если поле при ω_1 не находится непосредственно в резонансе с переходами в среде, то на каждый фотон, поглощенный при ω_1 , имеется фотон, излученный при ω_2 . Применяя этот закон сохранения к (7.8), получаем

$$\text{Im} \{\chi_{R1}^{(3)}\} = -\text{Im} \{\chi_{R2}^{(3)}\}$$

и с помощью соотношений Крамерса — Кронига находим

$$\chi_{R1}^{(3)} = (\chi_{R2}^{(3)})^*, \quad (7.11)$$

что является хорошо известным соотношением симметрии для комбинационных восприимчивостей [7.31].

При учете сохранения числа фотонов

$$[\varepsilon^{1/2}(\omega_1) |\mathcal{E}_1|^2 / \omega_1 + \varepsilon^{1/2}(\omega_2) |\mathcal{E}_2|^2 / \omega_2] = K$$

решение (7.8) имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{|\mathcal{E}_1(z)|^2}{|\mathcal{E}_1(z)|^2 - \omega_1 K / \varepsilon^{1/2}(\omega_1)} &= \\ &= \frac{|\mathcal{E}_1(0)|^2}{|\mathcal{E}_1(0)|^2 - \omega_1 K / \varepsilon^{1/2}(\omega_1)} |\mathcal{E}_1|^2 \exp[-\omega_1 K G_R z / \varepsilon^{1/2}(\omega_1)], \\ \frac{|\mathcal{E}_2(z)|^2}{|\mathcal{E}_2(z)|^2 - \omega_2 K / \varepsilon^{1/2}(\omega_2)} &= \\ &= \frac{|\mathcal{E}_2(0)|^2}{|\mathcal{E}_2(0)|^2 - \omega_2 K / \varepsilon^{1/2}(\omega_2)} |\mathcal{E}_2|^2 \exp[+\omega_2 K G_R z / \varepsilon^{1/2}(\omega_2)]. \end{aligned} \quad (7.12)$$

Если $|\mathcal{E}_1|^2 \gg |\mathcal{E}_2|^2$, мы получаем знакомый результат:

$$|\mathcal{E}_2(z)|^2 = |\mathcal{E}_2(0)|^2 \exp(G_R z), \quad (7.13)$$

который наглядно демонстрирует экспоненциальное возрастание стокова поля.

В этом случае, когда волна накачки и стокова волна распространяются в среде от плоской границы $z = 0$ вдоль направлений, отличных от z , волновые векторы k_1 и k_2 в (7.8) должны быть заменены проекциями k_1 и k_2 на \hat{z} . Это очевидно, так как \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 являются функциями только z .

7.2.2. Комбинационные восприимчивости

Микроскопическое выражение для $\chi_R^{(3)}$, конечно, может быть получено квантовомеханическим расчетом с помощью теории возмущений. Вывод является последовательным, но громоздким [7.20, 7.31, 7.32]. Однако мы можем вывести это выражение очень просто, предполагая, что в отношении отклика материала на поле двухфотонный процесс может считаться эквивалентным однофотонному процессу.

Рассмотрим вероятность двухфотонного процесса, даваемую выражением (7.1). Она может быть получена непосредственным образом в первом порядке теории возмущений, если мы будем рассматривать переход как прямой переход с эффективным гамильтонианом взаимодействия

$$\mathcal{H}'_{\text{эфф}} = -ME_1E_2^* + \text{компл. сопр.} \quad (7.14)$$

Это можно легко доказать, если вспомнить, что $E = (2\pi\hbar c^2/\omega)^{1/2} a$ и $E^* = (2\pi\hbar c^2/\omega)^{1/2} a^\dagger$, и использовать золотое правило для вывода $dW_{fi}/d(\hbar\omega)$.

Аналогичным образом мы можем вывести $\chi_R^{(3)}$, подставляя $\mathcal{H}'_{\text{эфф}}$ в уравнение для линейной поляризации [7.33]. Тогда мы имеем для нелинейной поляризации третьего порядка $P^{(3)}$

$$\hat{\epsilon}_1 \cdot P_{(\omega_1)}^{(3)} = \hat{\epsilon}_1 \cdot \chi_{R1}^{(3)} \cdot E_1 E_2 E_2^* = -N \frac{|\langle f | ME_2^* | i \rangle|^2 (\rho_i - \rho_f)}{\hbar(\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fi} + i\Gamma)} E_1, \quad (7.15)$$

где для простоты мы пренебрегли нерезонансным членом. Это уравнение вместе с $\chi_{R2}^{(3)} = \chi_{R1}^{(3)*} \equiv \hat{\epsilon}_1 \chi_{R1}^{(3)*} : \hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_2 \hat{\epsilon}_2$ сразу приводит к тому же микроскопическому уравнению для χ_{R2} , что и (7.10), при условии пренебрежения членом $(\chi_{R2}^{(3)})_{NR}$.

При более общем рассмотрении выражение (7.10) также можно вывести, предполагая, что состояния $|i\rangle$ и $|f\rangle$ когерентно смешиваются посредством гамильтониана взаимодействия $\mathcal{H}'_{\text{эфф}}$. Обозначим возмущенные состояния как $|i'\rangle$ и $|f'\rangle$. Они должны подчиняться уравнению Шредингера

$$\begin{aligned} -i\hbar \partial \langle f' | \psi / \partial t &= \langle f' | (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_{\text{эфф}}), \\ i\hbar \partial | i' \rangle / \partial t &= (\mathcal{H}_0 + \mathcal{H}'_{\text{эфф}}) | i' \rangle, \end{aligned} \quad (7.16)$$

где \mathcal{H}_0 есть невозмущенный гамильтониан для материальной системы. Если использовать представление взаимодействия, то в первом приближении получим

$$\begin{aligned} -\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \omega_{fi} + i\Gamma \right) \langle f' | i \rangle &= \hbar \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \omega_{fi} + i\Gamma \right) \langle f | i' \rangle = \\ &= \langle f | \mathcal{H}'_{\text{эфф}} | i \rangle. \end{aligned} \quad (7.17)$$

Здесь мы включили феноменологическую постоянную затухания Γ для ω_{fi} . При $\mathcal{H}'_{\text{эфф}}$, выражаемом (7.14), решение (7.17) для частоты $\omega_1 - \omega_2$ есть

$$-\langle f' | i \rangle = \langle f | i' \rangle = -M_{fi} E_1 E_2^* / \hbar (\omega_1 - \omega_2 - \omega_{fi} + i\Gamma). \quad (7.18)$$

Нелинейная поляризация, возникающая вследствие этого возмущения, имеет вид

$$P^{(3)}(\omega_2) = N \langle -\partial \mathcal{H}'_{\text{эфф}} / \partial E_2^* \rangle \approx (\langle f | i' \rangle^* \rho_i + \langle f' | i \rangle^* \rho_f) N M_{fi} E_1 = \\ = \langle f' | i' \rangle^* (\rho_i - \rho_f) N M_{fi} E_1. \quad (7.19)$$

Здесь мы снова рассмотрели только резонансный член. Используя выражение для $\langle f | i' \rangle$, даваемое (7.18), мы снова получаем то же самое микроскопическое выражение для $\chi_{R2}^{(3)}$.

Интересно отметить, что мы рассматриваем здесь $\psi_i = \langle f | i' \rangle$ и $\psi_f = \langle f' | i \rangle$ физически как волны возбуждения (при частоте $\omega_1 - \omega_2$) в среде [7.16]. Они связаны с E_1 и E_2 посредством энергии связи

$$\langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle = \langle i' | \mathcal{H}_{\text{эфф}} | i' \rangle \rho_i + \langle f' | \mathcal{H}_{\text{эфф}} | f' \rangle \rho_f = \\ = -M_{fi} (\rho_i - \rho_f) E_1 E_2^* \psi^* + \text{компл. сопр.} \quad (7.20)$$

Как следует из (7.17), эти две волны подчиняются уравнениям вынужденных колебаний

$$\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \omega_{fi} + i\Gamma \right) \psi_i = + \frac{\partial \langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle}{\partial (\rho_i \psi_i^*)} = -M_{fi} E_1 E_2^*, \\ \hbar \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \omega_{fi} + i\Gamma \right) \psi_f = - \frac{\partial \langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle}{\partial (\rho_f \psi_f^*)} = -M_{fi} E_1 E_2^*. \quad (7.21)$$

Посредством связи с E_1 и E_2 эти волны возбуждений индуцируют нелинейные поляризации

$$P^{(3)}(\omega_1) = -N \partial \langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle / \partial E_1^* = N M_{fi}^* E_2 \psi (\rho_i - \rho_f), \\ P^{(3)}(\omega_2) = -N \partial \langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle / \partial E_2^* = N M_{fi} E_1 \psi^* (\rho_i - \rho_f), \quad (7.22)$$

которые в свою очередь действуют как источники в уравнениях вынужденных колебаний для E_1 и E_2 в (7.5). Вынужденное комбинационное рассеяние света является результатом нелинейной связи трех волн $\psi_i = -\psi_f$, E_1 и E_2 и может быть описано посредством решения связанных уравнений (7.5) и (7.21). Следует отметить, что, за исключением множителей ρ_i и ρ_f , которые имеют квантовую природу, мы можем рассматривать теперь материальные возбуждения и излучение как классические волны

и ВКР как результат нелинейного связывания этих классических волн.

До сих пор мы считали ρ_i и ρ_f постоянными. Однако, когда интенсивности полей столь высоки, что вероятность комбинационных переходов W_{if} велика, населенности ρ_i и ρ_f могут заметно изменяться во время процесса рассеяния. Основываясь на физических соображениях, мы можем непосредственно записать кинетические уравнения для ρ_i и ρ_f [7.32, 7.34]:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} = - (W_{fi}\rho_i - W_{if}\rho_f) + \left(\frac{\partial \rho_i}{\partial t} \right)_{\text{затухание}},$$

$$\frac{\partial \rho_f}{\partial t} = (W_{fi}\rho_i - W_{if}\rho_f) + \left(\frac{\partial \rho_f}{\partial t} \right)_{\text{затухание}},$$

$$\begin{aligned} \hbar \omega_{fi} (W_{fi}\rho_i - W_{if}\rho_f) &= \\ &= \frac{1}{2} \left[\frac{\partial P^{(3)}(\omega_1)^*}{\partial t} E_1 + \frac{\partial P^{(3)}(\omega_2)^*}{\partial t} E_2 \right] + \text{компл. сопр.} = \\ &= \frac{1}{2} i \omega_{fi} N [M_{fi} E_1 E_2^* \Psi^* - M_{fi}^* E_1^* E_2 \Psi] (\rho_i - \rho_f). \end{aligned} \quad (7.23)$$

В простом случае, когда $(\partial \rho / \partial t)_{\text{затухание}}$ мало по сравнению с беспорядочной релаксацией между $|i\rangle$ и $|f\rangle$, мы имеем

$$\begin{aligned} \Delta \rho &= \rho_f - \rho_f^0 = - (\rho_i - \rho_i^0), \\ \frac{\partial \Delta \rho}{\partial t} + \frac{\Delta \rho}{T_1} &= (W_{fi}\rho_i - W_{if}\rho_f), \end{aligned} \quad (7.24)$$

где ρ_i^0 и ρ_f^0 — населенности при тепловом равновесии и T_1 — время продольной релаксации, отличающееся от времени поперечной релаксации $T_2 \equiv 1/\Gamma$. Комбинационные переходы и комбинационные восприимчивости в этом пределе насыщения обсуждаются в [7.32].

Приведенные выше рассуждения относятся к локализованным электронным возбуждениям, но общий формализм, конечно, пригоден для любых возбуждений материальной системы, например молекулярных колебаний, фононов [7.20], магнонов [7.35], экситонов, плазмонов [7.36], поляритонов [7.37] и т. д. Волновые уравнения обычно различаются для разных типов возбуждений. Следовательно, уравнение (7.21) должно заменяться волновым уравнением, соответствующим рассматриваемому возбуждению. Постоянная связи M_{fi} в (7.21) и (7.22) также должна быть соответственно изменена. Существует различие между возбуждениями типа бозонов и локализованными возбуждениями при переходах между двумя уровнями. Для локализованных возбуждений мы используем (7.24), а для бозоноподобных воз-

буждений мы имеем $W_{fi\rho_i} \sim 1 + n_\psi$, $W_{if\rho_f} \sim n_\psi$ и $(\partial/\partial t + 1/T_1)(n_\psi - \bar{n}_\psi) = W_{fi\rho_i} - W_{if\rho_f}$, где n_ψ есть среднее число бозонов при тепловом равновесии. Общий формализм пригоден также для любых процессов с двухфотонными переходами. Например, он может быть применен к проблеме двухфотонного поглощения и генерации второй гармоники вблизи экситонного резонанса, например в CuCl [7.38—7.40].

7.2.8. Параметрическая связь между фотонами и фононами

В этом пункте мы рассмотрим частный случай, когда в процессе комбинационного рассеяния света в среде возбуждаются молекулярные колебания или фононы. Этот случай является наиболее важным, так как по крайней мере 90% всех опубликованных работ по комбинационному рассеянию света посвящены рассеянию молекулярными колебаниями или фононами. Мы можем, конечно, использовать квантовую механику для описания молекулярных колебаний или фононов [7.8, 7.25]. Однако, как показано в предыдущем разделе, усиление при вынужденном комбинационном рассеянии света можно описать классически как результат параметрической связи между электромагнитными волнами и волнами возбуждений в веществе. Здесь мы представим только классическое описание [7.20].

Рассмотрим сначала связь между фотонными и фононными волнами. Она определяется энергией взаимодействия [7.20] с заменой (чтобы следовать общепринятым обозначениям [7.21]) ψ на $(2\omega_3/\hbar)^{1/2}Q$, где Q есть фононная волна с частотой $\omega_3 \equiv \omega_1 - \omega_2$. Сравнивая с обычным выражением $\langle \mathcal{H}'_{\psi\psi} \rangle = -(\partial\alpha/\partial Q^*)E_1E_2^*Q + \text{компл. сопр.}$, мы имеем $M_{fi} = (\partial\alpha/\partial Q)/(2\omega_3/\hbar)^{1/2}$, где α есть поляризуемость [7.20]. Постоянная связи M_{fi} также может быть получена из общего выражения для M (7.1). Как показано в (7.9) и (7.10), дифференциальное сечение спонтанного комбинационного рассеяния света $d\sigma/d\Omega$ прямо пропорционально $|M_{fi}|^2$. Мы не будем рассматривать детальной микроскопической теории сечения рассеяния для данного случая, так как она уже обсуждалась в других главах этой книги. Для наших целей достаточно помнить, что постоянная связи M_{fi} может быть легко получена из дифференциального сечения $d\sigma/d\Omega$ спонтанного комбинационного рассеяния света.

Волновое уравнение для фононов имеет вид [7.20]

$$\begin{aligned} \left[\beta \nabla^2 + \frac{\partial^2}{\partial t^2} + 2\Gamma \frac{\partial}{\partial t} + \omega_0^2 \right] Q = \\ = -\partial \langle \mathcal{H}'_{\psi\psi} \rangle / \partial Q^* (\rho_i - \rho_f) = \left(\frac{2\omega_3}{\hbar} \right)^{1/2} M_{fi} E_1 E_2^*, \quad (7.25) \end{aligned}$$

где β — постоянная, которая характеризует дисперсию фононов вблизи $k = 0$, ω_0 — частота фононов при $k = 0$ и Γ — постоянная затухания. ВКР фононами можно полностью описать, решая три связанных волновых уравнения (7.25) и (7.5), где $P^{(3)}(\omega_1)$ и $P^{(3)}(\omega_2)$ даются выражением (7.22), причем $\psi_i = -\psi_f$ заменяется на $(2\omega_3/\hbar)^{1/2}Q$.

В зависимости от значений β и ω_0 могут иметь место несколько различных случаев. Если $\beta < 0$ и $\omega_0 = 0$, то уравнение (7.25) описывает акустические волны. Вынужденное рассеяние акустическими фононами известно как вынужденное рассеяние Манделъштама — Бриллюэна [7.41]. Из приведенных выше рассуждений ясно, что вынужденное рассеяние Манделъштама — Бриллюэна является просто частным случаем ВКР. Мы не будем обсуждать вынужденное рассеяние Манделъштама — Бриллюэна в этой главе, так как оно обсуждается в гл. 6. Для волн оптических фононов мы имеем $\omega_0 \neq 0$ и $\beta \neq 0$ (обычно $\beta > 0$). В пределе, когда взаимодействием между молекулами можно пренебречь, оптические фононы не имеют дисперсии и соответствуют молекулярным колебаниям. В большинстве случаев наблюдается ВКР оптическими фононами или молекулярными колебаниями.

Волновой вектор фотонов и фононов, участвующих в ВКР, порядка 10^5 см^{-1} или меньше. Следовательно, член $\beta v^2 Q$ в (7.25) для оптических фононов часто пренебрежимо мал. Тогда

$$Q = - (2\omega_3/\hbar)^{1/2} M_{fi} E_1 E_2^* / (\omega_3^2 - \omega_{fi}^2 + 2\omega_3 \Gamma), \quad (7.26)$$

где $\omega_3 = \omega_1 - \omega_2$. Из уравнения (7.22), учитывая нерезонансный член, получаем для $\omega_3 \sim \omega_0$

$$\chi_{R2}^{(3)} = - N |\bar{M}_{fi}|^2 (\rho_i - \rho_f) / \hbar (\omega_3 - \omega_{fi} - i\Gamma) + (\chi_{R2}^{(3)})_{NR}, \quad (7.27)$$

что эквивалентно (7.10). Соответственно выражение для коэффициента усиления G_R (7.9) и решение связанных волновых уравнений (7.12) (если считать ρ_i и ρ_f постоянными) пригодны и для настоящего случая.

7.2.4. Связь между стоксовыми и антистоксовыми компонентами

До сих пор мы предполагали, что при ВКР в среде присутствуют только электромагнитные волны при ω_1 и ω_2 . Сейчас мы покажем, что в общем случае стоксовы и антистоксовы волны ($\omega_1 \pm \omega_3$) в действительности генерируются одновременно при вынужденном рассеянии даже при температуре 0 К. Этот случай

существенно отличается от случая спонтанного рассеяния, когда при 0 К не происходит антистоксова рассеяния.

Одновременную генерацию стоксовых и антистоксовых компонент лучше всего рассмотреть, используя метод связанных волн. Падающая волна частоты ω_1 сначала смешивается с волнами $\omega_1 \pm \omega_3$ и создает волну возбуждений среды при ω_3 . Волна возбуждения среды в свою очередь смешивается с падающей волной при ω_1 и создает нелинейную поляризацию с частотой $\omega_1 \pm \omega_3$ [7.26, 7.27]. Эти волны нелинейной поляризации затем служат источниками для усиления стоксовой ($\omega_1 - \omega_3$) и антистоксовой ($\omega_1 + \omega_3$) волн в среде.

Пусть индексы s и a обозначают стоксову и антистоксову волны соответственно. Тогда мы имеем $\omega_1 - \omega_s = \omega_a - \omega_1 = \omega_3$. Энергия взаимодействия для связи между E_1 , E_s , E_a и ψ есть

$$\langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle = -M_{fi}^s (\rho_i - \rho_f) E_1 E_s^* \psi^* - \\ - M_{fi}^a (\rho_i - \rho_f) E_a E_1^* \psi^* + \text{компл. сопр.}, \quad (7.28)$$

где M_{fi}^s и M_{fi}^a идентичны M_{fi} , за исключением того, что ω_s замещает ω_2 в M_{fi}^s и ω_a и ω_1 замещают ω_1 и ω_2 соответственно в M_{fi}^a . Если дисперсия M_{fi} пренебрежимо мала, то $M_{fi}^s \approx M_{fi}^a$. Нелинейные поляризации при ω_s , ω_a и ω_1 теперь имеют вид

$$\hat{\epsilon}_s \cdot \mathbf{P}^{(3)}(\omega_s) = -N \partial \langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle / \partial E_s^* = N M_{fi}^s (\rho_i - \rho_f) E_1 \psi^*, \\ \hat{\epsilon}_a \cdot \mathbf{P}^{(3)}(\omega_a) = -N \partial \langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle / \partial E_a^* = N (M_{fi}^a)^* (\rho_i - \rho_f) E_1 \psi, \\ \hat{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{P}^{(3)}(\omega_1) = -N \partial \langle \mathcal{H}'_{\text{эфф}} \rangle / \partial E_1^* = \\ = [(M_{fi}^s)^* E_s \psi + M_{fi}^a E_a \psi^*] (\rho_i - \rho_f), \quad (7.29)$$

где мы исключили нерезонансные члены. Уравнение вынужденных колебаний для ψ есть

$$\hbar \left(i \frac{\partial}{\partial t} - \omega_{fi} + i\Gamma \right) \psi = -M_{fi}^s E_1 E_s^* - M_{fi}^a E_a E_1^*. \quad (7.30)$$

Генерация стоксовых и антистоксовых волн при ВКР описывается решением четырех связанных волновых уравнений, т. е. (7.30) и уравнений для E_1 , E_s и E_a .

Мы можем из (7.30) найти ψ :

$$\psi = - (M_{fi}^s E_1 E_s^* + M_{fi}^a E_a E_1^*) / \hbar (\omega_3 - \omega_{fi} + i\Gamma). \quad (7.31)$$

Затем после подстановки выражения для ψ в (7.29) волновые уравнения для E_1 , E_s , E_a в стационарном режиме приобретают

вид [7.20]

$$\begin{aligned} \hat{e}_1 \cdot \left[\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_1) - \frac{\omega_1^2}{c^2} \mathbf{e}_1 \cdot \mathbf{E}_1 \right] &= \\ &= \frac{4\pi\omega_1^2}{c^2} [\chi_{ss}^{(3)} |E_s|^2 E_1 + (\chi_{sa}^{(3)} + \chi_{sa}^{(3)*}) E_s E_a E_1^* + \chi_{aa}^{(3)} |E_a|^2 E_1], \\ \hat{e}_s \cdot \left[\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_s) - \frac{\omega_s^2}{c^2} \mathbf{e}_s \cdot \mathbf{E}_s \right] &= \frac{4\pi\omega_s^2}{c^2} [\chi_{ss}^{(3)} |E_1|^2 E_s + \chi_{sa}^{(3)} E_1^2 E_a^*], \\ \hat{e}_a \cdot \left[\nabla \times (\nabla \times \mathbf{E}_a) - \frac{\omega_a^2}{c^2} \mathbf{e}_a \cdot \mathbf{E}_a \right] &= \\ &= \frac{4\pi\omega_a^2}{c^2} [\chi_{sa}^{(3)*} E_1^2 E_s^* + \chi_{aa}^{(3)} |E_1|^2 E_a], \end{aligned} \quad (7.32)$$

где

$$\begin{aligned} \chi_{ss}^{(3)} &= (\chi_{ss}^{(3)})_{NR} - N |M_{fi}^s|^2 (\rho_i - \rho_f) / \hbar (\omega_3 - \omega_{fi} - i\Gamma), \\ \chi_{sa}^{(3)} &= (\chi_{sa}^{(3)})_{NR} - N M_{fi}^s M_{fi}^{a*} (\rho_i - \rho_f) / \hbar (\omega_3 - \omega_{fi} - i\Gamma), \\ \chi_{aa}^{(3)} &= (\chi_{aa}^{(3)})_{NR} - N |M_{fi}^a|^2 (\rho_i - \rho_f) / \hbar (\omega_3 - \omega_{fi} - i\Gamma). \end{aligned} \quad (7.33)$$

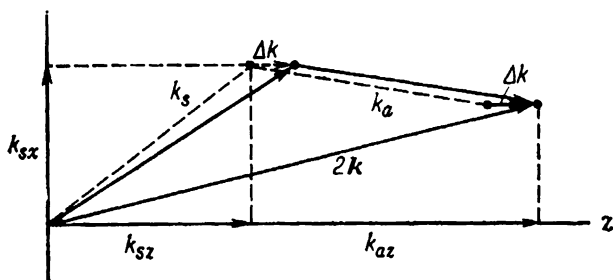
Решение уравнений (7.32) значительно упрощается, если пренебречь ослаблением падающей волны E_1 в процессе ВКР, так как тогда мы будем иметь всего лишь набор из двух линейно связанных уравнений для E_s и E_a . Предполагая наличие изотропной среды с плоской границей при $z=0$ и слабое изменение амплитуд E_s и E_a , получаем [7.20] (фиг. 7.2)

$$\begin{aligned} E_s &= [\mathcal{E}_{s+} \exp(i \Delta K_+ z) + \mathcal{E}_{s-} \exp(i \Delta K_- z)] \exp(ik_s \cdot \mathbf{r} - \alpha_{sz} z), \\ E_a^* &= [\mathcal{E}_{a+}^* \exp(i \Delta K_+ z) + \mathcal{E}_{a-}^* \exp(i \Delta K_- z)] \times \\ &\quad \times \exp[-ik_a \cdot \mathbf{r} - (i \Delta k + \alpha_{az}) z], \end{aligned} \quad (7.34)$$

где

$$\begin{aligned} k^2 &= \omega^2 \epsilon' / c^2, \\ 0 &= 2k_{1x, y} - k_{sx, y} - k_{ax, y}, \\ \Delta k &= 2k_{1z} - k_{sz} - k_{az}, \quad k_z \equiv \mathbf{k} \cdot \hat{z}, \\ \Delta K_{\pm} &= \Delta k / 2 \pm [(\Delta k / 2)^2 - (\Delta k) \lambda]^{1/2}, \\ \lambda &= (2\pi\omega_s^2 / c^2 k_{sz}) \chi_{ss}^{(3)} |E_1|^2, \quad \alpha_z = \omega^2 \epsilon'' / c^2 k_z = \alpha(k/k_z). \end{aligned}$$

Для простоты мы пренебрегли здесь дисперсией коэффициента поглощения α_z и $(2\pi\omega^2 / c^2 \text{Re} \{k/\hat{z}\}) \chi^{(3)}$. Более общее решение с учетом дисперсии, конечно, может быть записано непосред-

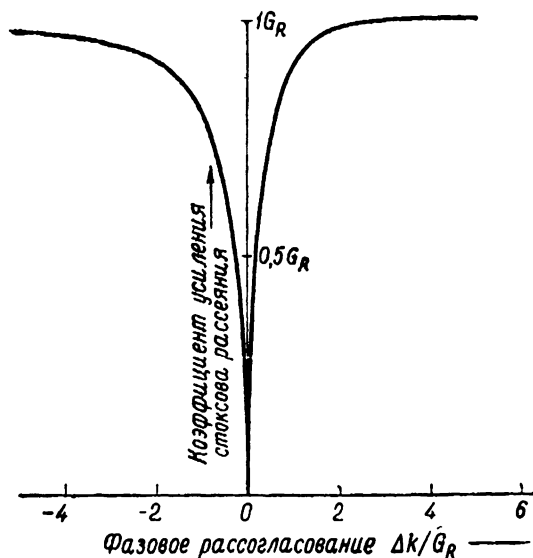


Фиг. 7.2. Общее соотношение между волновыми векторами стоксовой, антистоксовой и лазерной волн, вытекающее из (7.34) [7.22].

ственным образом. Если \mathcal{E}_{s0} и E_{a0} — граничные значения \mathcal{E}_s и \mathcal{E}_a при $z = 0$, то имеем

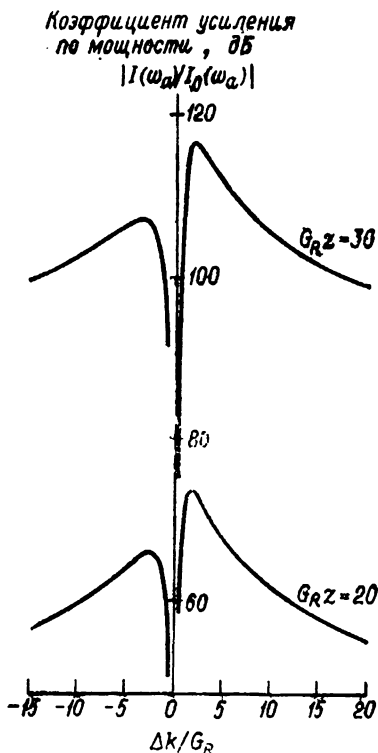
$$\begin{aligned} \mathcal{E}_{a\pm}/\mathcal{E}_{s\pm} &= (\Delta K_{\pm} - \lambda)/\lambda, \\ \mathcal{E}_{s\pm} &= [(-\Delta K_{\mp} + \lambda)\mathcal{E}_{s0} + \lambda\mathcal{E}_{a0}^*]/(\Delta K_{\pm} - \Delta K_{\mp}). \end{aligned} \quad (7.35)$$

Ряд физических результатов следует немедленно из решений (7.34) и (7.35).



Фиг. 7.3. Коэффициент усиления стоксова излучения как функция нормированного рассогласования импульсов $\Delta k/G_R$ в направлении z .

Асимметрия обусловлена нерезонансной частью $\chi_{NR}^{(3)} = 0,1 \left| \text{Im} \chi_R^{(3)} \right|_{\text{макс}}$ [7.22].



Фиг. 7.4. Интенсивность антистоксова излучения в зависимости от рассогласования импульсов Δk (нормированного посредством коэффициента усиления стоксова излучения G^R).

Асимметрия обусловлена $\chi_{NR} = 0,1 |\text{Im} \chi_R^{(3)}|_{\text{макс}}$ [7.22].

1. Если фазовое рассогласование Δk достаточно велико или $\chi_{ss}^{(3)} |E_1|^2$ достаточно мало, так что $|\Delta k| \gg |\lambda|$, то стоксово и антистоксово поля фактически не связаны. Две части решения приводятся к

$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta K_- = \lambda, \\ |\mathcal{E}_a^* / \mathcal{E}_s| = |\lambda / \Delta k| \ll 1 \end{array} \right. \quad \text{и} \quad \left\{ \begin{array}{l} \Delta K_+ = -\lambda + \Delta k, \\ |\mathcal{E}_a^* / \mathcal{E}_s| = |\Delta k / \lambda| \gg 1. \end{array} \right.$$

(Отметим, что $-\text{Im}\{\lambda\} = G_R/2$.) Первая часть соответствует почти чистой стоксовой волне с экспоненциальным коэффициентом усиления G_R . Этих результатов следует ожидать, когда имеется слабая связь стоксовой и антистоксовой компонент, как это обсуждалось в предыдущих разделах. Следует отметить, что при тепловом равновесии почти чистая антистоксова волна

имеет отрицательный коэффициент усиления, так как ее энергия используется в процессе ВКР для усиления волны накачки.

2. Если условие фазового согласования $\Delta k = 0$ удовлетворено, то $\Delta K_{\pm} = 0$ и $|\mathcal{E}_{a\pm}^*/\mathcal{E}_{s\pm}| = 1$. В этом случае нет экспоненциального усиления как для стоксова, так и для антистоксова полей. Хотя связь между стоксовой и антистоксовой компонентами в данном случае максимальна, положительная работа, производимая в стоксовом поле, в точности компенсируется отрицательной работой, производимой в антистоксовом поле. Это хорошо известно в теории параметрического усилителя, когда не может быть получено усиления при $\omega_s = \omega_1 - \omega_3$, если другая компонента при $\omega_a = \omega_1 + \omega_3$ не подавлена.

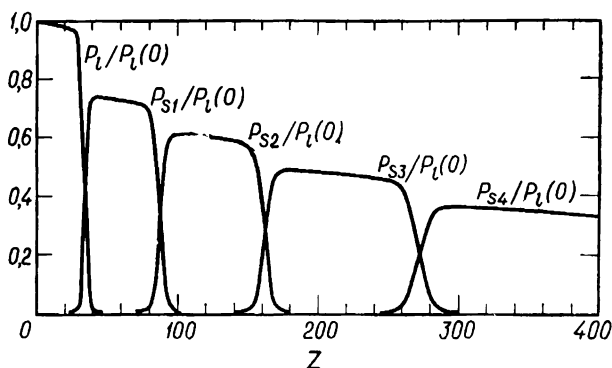
3. Когда Δk постепенно возрастает от нуля, положительный экспоненциальный коэффициент усиления быстро возрастает до значения G_R , как это показано на фиг. 7.3, в то время как $|\mathcal{E}_a^*/\mathcal{E}_s|$ понижается от 1 в направлении к нулю. Соответственно при некотором значении $|\Delta k|$ мощность антистоксова излучения, генерируемого в процессе ВКР, проходит через максимальное значение. Это показано на фиг. 7.4 для двух различных значений G_{Rz} . Таким образом, мы ожидаем, что антистоксово излучение должно появляться в виде двойных конусов в k -пространстве. Более детальное рассмотрение расчетов дано в [7.20]. Мы рассмотрим экспериментальные результаты, соответствующие этим теоретическим предсказаниям, в одном из следующих разделов.

7.2.5. Комбинационное рассеяние света более высокого порядка

Интенсивные стоксовы и антистоксовы поля более высоких порядков также могут генерироваться при ВКР [7.3—7.9]. Они генерируются последовательно индуцированными нелинейными поляризациями третьего порядка $P^{(3)}$ при соответствующих частотах. Например, второе стоксово поле E_{s2} может генерироваться посредством

$$P^{(3)}(\omega_{s2}) = \chi_{sa}^{(3)} E_s^2 E_1^* + \chi_{sb}^{(3)} E_1 E_s E_a^*$$

Компоненты, соответствующие рассеянию второго порядка, должны проявляться наиболее интенсивно вокруг направлений фазового согласования, даваемых условиями $\mathbf{k}_{s2} = \mathbf{k}_s + \mathbf{k}'_s - \mathbf{k}_1$ и $\mathbf{k}_{s2} = \mathbf{k}_1 + \mathbf{k}_s - \mathbf{k}_a$. Генерация стоксова поля второго порядка, очевидно, является эффектом более высокого порядка, так как $P^{(3)}(\omega_{s2})$ здесь линейно пропорционально полю накачки $|E_1|$, а $P^{(3)}(\omega_s)$ и $P^{(3)}(\omega_a)$ пропорциональны $|E_1|^2$. Когда первое стоксово поле $E(\omega_s)$ становится достаточно интенсивным, E_{s2} может



Фиг. 7.5. Эффект насыщения для одномодового лазерного пучка бесконечной ширины.

Интенсивности стоксовых волн различных порядков нормированы посредством интенсивности падающего лазерного луча. Расстояние также приведено к безразмерной величине $z = (16\pi^3 \omega_1^2 \text{Im} \{\chi_R\} / C^3 \epsilon_1) P_1(0) z$ [7.22].

генерироваться также посредством $P^{(3)}(\omega_{s2}) = \chi_{sv}^{(3)} |E_s|^2 E_{s2} + \chi_{s0}^{(3)} E_s^2 E_{a2}^*$, где E_{a2} — антистоксово поле второго порядка. Подобным же образом могут быть записаны нелинейные поляризации, ответственные за генерацию стоксовых и антистоксовых полей других высоких порядков. Полное описание этих эффектов ВКР более высоких порядков может быть получено из решения многих волновых уравнений, которые нелинейно связаны посредством нелинейных поляризаций. В общем случае это трудная задача.

В частном случае, в котором мы предполагаем, что генерируются только стоксовы волны вдоль $+z$, система связанных уравнений имеет вид [7.20]

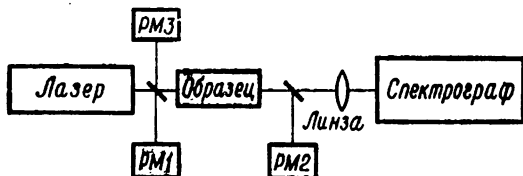
$$\begin{aligned} [\partial^2/\partial z^2 + (\omega_1 \epsilon_1/c^2)] E_1 &= - (4\pi\omega_1^2/c^2) \chi_{s1}^{(3)*} |E_s|^2 E_1, \\ [\partial^2/\partial z^2 + (\omega_s \epsilon_s/c^2)] E_s &= \\ &= - (4\pi\omega_s^2/c^2) [\chi_{s1}^{(3)} |E_1|^2 E_s + \chi_{s2}^{(3)*} |E_{s2}|^2 E_s], \\ [\partial^2/\partial z^2 + (\omega_{s2} \epsilon_{s2}/c^2)] E_{s2} &= - (4\pi\omega_{s2}^2/c^2) [\chi_{s2}^{(3)} |E_s|^2 E_{s2} + \chi_{s3}^{(3)*} |E_{s3}|^2 E_{s2}]. \end{aligned} \tag{7.36}$$

Решение системы (7.36), полученное путем численных расчетов для бесконечных плоских волн, показано на фиг. 7.5. Видно, что мощность стоксова поля первого порядка сначала постепенно возрастает, затем резко возрастает до максимального значения, в то время как мощность накачки очень сильно падает.

При дальнейшем возрастании z стоксово поле первого порядка остается почти постоянным некоторое время, а затем резко истощается при генерации второго стоксова поля и т. д. Как мы увидим ниже, это было продемонстрировано в соответствующем эксперименте фон дер Линде и др. [7.42].

7.3. Экспериментальные исследования

После случайного открытия ВКР в нитробензоле [7.1] в 1962 г. ВКР сразу же привлекло большой интерес. Ранние детальные экспериментальные исследования ВКР проводились большей частью на жидкостях с большими постоянными Керра. Схема типичной экспериментальной установки представлена на фиг. 7.6. Затем было замечено, что мощность вынужденного рассеяния значительно больше, чем это следовало из теории. Например, из данных по спонтанному комбинационному рассеянию света можно рассчитать, используя (7.3), что максимальный коэффициент усиления ВКР в нитробензоле составляет $2,8 \cdot 10^{-3}$ см/МВт (см. табл. 7.1), т. е. для того чтобы усилить рассеянное излучение от уровня шумов в e^{28} раз в ячейке длиной 10 см, входная интенсивность лазерного излучения должна составлять 1000 МВт/см². Интенсивность импульса лазера с модулированной добротностью, использовавшегося в экспериментах, была, однако, всегда около 100 МВт/см² или меньше, что должно было бы быть недостаточным для генерации заметного вынужденного рассеяния. Эта наблюдавшаяся аномалия в коэффициенте усиления [7.43] вместе с другими подобными аномальными эффектами, такими, как асимметрия в рассеянии в направлении вперед — назад [7.44], спектральное уширение [7.44], аномальные антистоксовы кольца [7.44, 7.45] и т. п., стимулировали исследования в данной области. Только через несколько лет стало понятно, что большая часть этих аномальных эффектов была в действительности вызвана самофокусировкой входного пучка



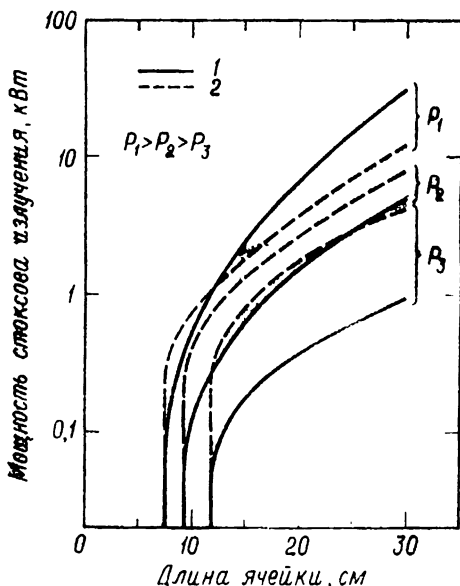
Фиг. 7.6. Типичная экспериментальная установка для исследования вынужденного комбинационного рассеяния света.

DM1, DM2, DM3 — фотодетекторы, измеряющие интенсивности лазерного излучения, комбинационного рассеяния в направлении вперед и комбинационного рассеяния в направлении назад соответственно.

[7.46]. Следовательно, прежде чем сравнивать экспериментальные результаты с теорией, мы должны кратко обсудить влияние самофокусировки на ВКР.

7.3.1. Аномальные эффекты, обусловленные самофокусировкой

Аномалия в коэффициенте усиления иллюстрируется на фиг. 7.7. Кривая зависимости интенсивности первого стоксова поля от входной мощности имеет резкий порог. Наклон кривой в области порога соответствует аномально большому коэффициенту усиления, который не может быть объяснен теорией ВКР. В настоящее время известно, что это вызвано самофокусировкой. Самофокусировка возникает вследствие возрастания показателя преломления, вызванного световым полем. Рассмотрим пучок с конечным поперечным сечением. Центральная часть пучка, более интенсивная, распространяется в среде с большим показателем преломления и поэтому замедляется по сравнению с краями. Соответственно искажается волновой фронт. Так как лучи должны всегда распространяться перпендикулярно волно-



Фиг. 7.7. Интенсивность стоксова рассеяния первого порядка в направлении вперед (1) и назад (2) как функция длины ячейки с толуолом при трех значениях интенсивности лазерного луча: $P_1 = 80$, $P_2 = 67$ и $P_3 = 53$ МВт/см² [7.183].

вому фронту, они будут отклоняться к оси и самофокусироваться. Фокус находится в точке [7.47]

$$z_f(t) \approx K / [\sqrt{P(t)} - \sqrt{P_{cr}}],$$

где K и P_{cr} — постоянные, зависящие от характеристик пучка и свойств материала. В то время как возрастает мощность лазера P , z_f уменьшается. Когда z_f находится в области вещества, интенсивное излучение генерирует ВКР. Это объясняет резкий порог для ВКР. В настоящее время точно установлено, что ВКР в жидкостях, в которых существует самофокусировка, всегда возникает в фокальной области [7.48, 7.49].

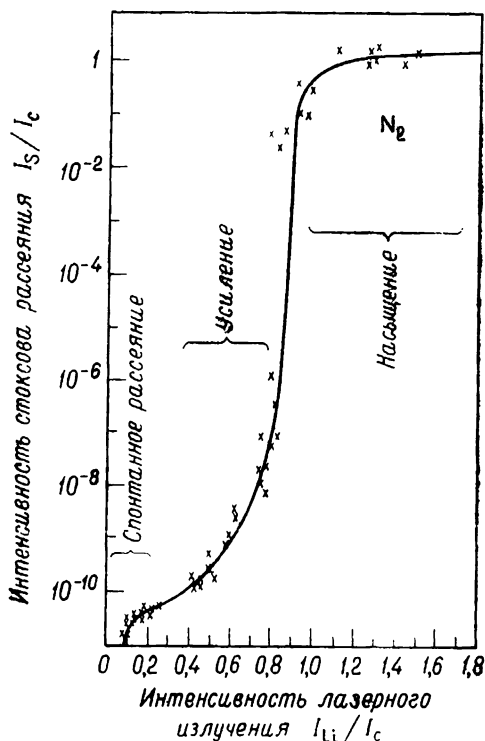
Посредством самофокусировки можно также объяснить асимметрию в рассеянии вперед — назад в ВКР. В случае входного пучка с конечным поперечным сечением интенсивности рассеяния в различных направлениях должны быть различными вследствие разных активных длин, но в направлениях вперед и назад интенсивности рассеяния предполагались равными вследствие симметрии. Экспериментальные результаты в жидкостях, в которых существует самофокусировка, указывают на существование асимметрии в рассеянии вперед — назад, как это видно на фиг. 7.7. Это снова обусловлено самофокусировкой. Так как ВКР сначала возникает в первом фокусе в конце ячейки, излучение, рассеянное в направлении вперед или назад, должно иметь сильно различающиеся коэффициенты усиления. Кроме того, тот факт, что излучение, рассеянное в направлении назад, всегда встречается с неистощенным входящим лазерным пучком, может приводить к генерации очень короткого субнаносекундного импульса рассеянного излучения [7.50].

Самофокусировка также приводит к сильной частотной модуляции пучка. Это объясняет наблюдавшееся спектральное уширение как лазерного, так и рассеянного излучения в жидкостях, в которых существует самофокусировка [7.51]. В средах без самофокусировки спектральное уширение может быть обусловлено последовательным смешиванием до многих порядков лазерного и рассеянного излучений [7.52, 7.53].

Антистоксово излучение первого порядка должно наблюдаться в направлении, определяемом $k_a = 2k_1 - k_s$. Однако в жидкостях, в которых существует самофокусировка, может наблюдаться другой конус антистоксова излучения при несколько больших по отношению к оси углах [7.45]. Это, по-видимому, обусловлено антистоксовым излучением, генерируемым в областях фокальных нитей, так как в данном случае становятся существенными условия фазового согласования вдоль поверхности нити [7.54].

7.3.2. Вынужденное комбинационное рассеяние света в средах, в которых отсутствует самофокусировка

Даже в среде без самофокусировки изучение ВКР с использованием экспериментальной установки, представленной на фиг. 7.6, указывает на существование резкого порога в росте интенсивности стоксова рассеяния в зависимости от мощности лазера. Пример приведен на фиг. 7.8, где представлена зависимость мощности стоксова рассеяния от мощности входного лазерного излучения в жидком азоте [7.55]. Самофокусировка в данном случае не наблюдалась. При возрастании мощности лазера стоксово излучение сначала возрастает линейно в результате спонтанного рассеяния и затем растет квазиэкспоненциально. При определенной входной мощности I_{L1} мощность стоксова излучения резко возрастает. Наконец, происходит насыщение вследствие истощения входного лазерного пучка. Первоначально



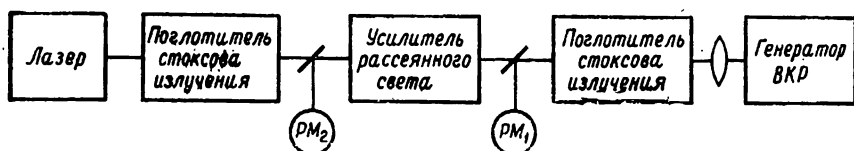
Фиг. 7.8. Сравнение экспериментальной [7.55] и теоретической [7.25] зависимостей интенсивности стоксова излучения первого порядка от интенсивности лазерного излучения в жидком азоте.

предполагалось, что этот резкий порог обусловлен обратной связью с релейским рассеянием [7.55]. Недавно Спаркс [7.25] показал, что это в действительности есть свойство ВКР, обусловленное параметрической нестабильностью. Используя полное квантовое описание [уравнение (7.3а) с $W_{fi\rho_i} \sim \sim n_1(n_2 + 1)(n_\psi + 1)$, $W_{if\rho_f} \sim (n_1 + 1)n_2n_\psi$ и $(\partial/\partial t + 1/T_1) \times \times (n_\psi - \bar{n}_\psi) = W_{fi\rho_i} - W_{if\rho_f}$, где \bar{n}_ψ есть число термически возбужденных фононов], он получил решение связанных уравнений. Его расчетные результаты для ВКР в жидком азоте хорошо согласуются с экспериментальными данными, как это показано на фиг. 7.8. Однако следует указать, что для жидкого азота, по-видимому, лучше использовать модель с локализованными молекулярными колебаниями, чем модель гармонических фононов, т. е. следует использовать ρ_i , ρ_f и (7.24) вместо n_i и дифференциального уравнения для n_f .

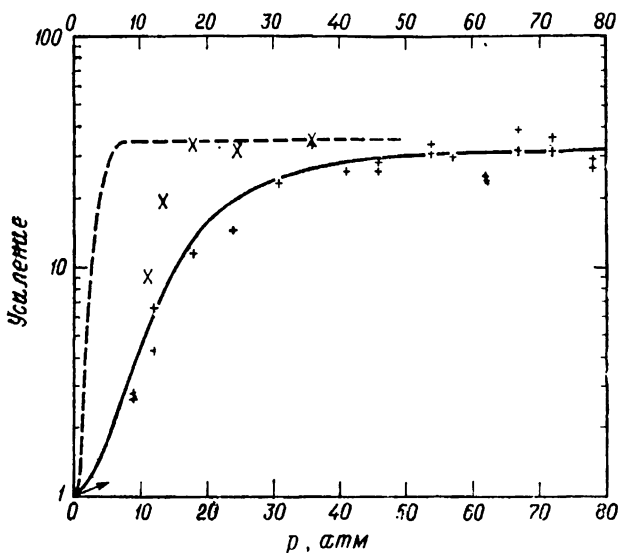
Недавно Хайдагер и Майер [7.132] показали, что аномальный порог в рассеянии света обусловлен не параметрической нестабильностью, а диффузным отражением от окон ячейки.

7.3.3. Измерения коэффициента усиления вынужденного комбинационного рассеяния света

Экспериментальная установка, представленная на фиг. 7.6, конечно, пригодна только для изучения рассеяния света. Чтобы изучать усиление вынужденного рассеяния, необходимо использовать не просто систему с одним осциллятором, а систему с комбинацией осциллятора и усилителя [7.57]. Типичная экспериментальная установка представлена на фиг. 7.9. Коэффициент усиления может быть получен посредством измерения отношения стоксова входного сигнала к стоксову выходному сигналу усилителя. На фиг. 7.10 представлены результаты Лаллеманда и др. [7.57], полученные в газообразном водороде, которые находятся в хорошем соответствии с теоретической кривой. Подобного типа измерение коэффициента усиления ВКР, однако, не очень хорошо подходит для жидкостей, в которых существует



Фиг. 7.9. Экспериментальная установка для измерения коэффициента усиления стоксова излучения в направлении назад [7.57].



Фиг. 7.10. Коэффициент усиления стоксова излучения в газе H_2 как функция давления.

Экспериментальные значения X для коэффициента усиления в направлении вперед следует сравнивать со штриховой теоретической кривой (длина ячейки 80 см, интенсивность лазерного импульса 20 МВт/см²). Экспериментальные значения $+$ для коэффициента усиления в направлении назад следует сравнивать со сплошной теоретической кривой (длина ячейки 30 см, интенсивность лазерного импульса 60 МВт/см²) [7.67].

самофокусировка, так как самофокусировка происходит в усилителе раньше, чем множитель, описывающий усиление, начинает заметно отличаться от 1 [7.58].

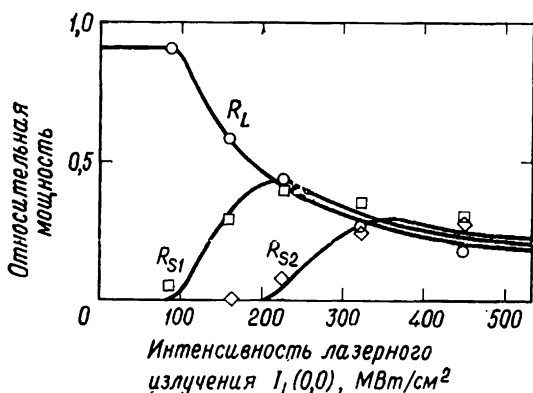
7.3.4. Антистоксово рассеяние первого порядка и рассеяние более высоких порядков

Антистоксово вынужденное комбинационное рассеяние света впервые наблюдалось Терхьюном [7.9]. Как показано на фиг. 7.11, оно проявляется в виде ярких разноцветных колец. Различные кольца часто соответствуют разным порядкам антистоксова рассеяния. В жидкостях антистоксовы кольца до четвертого порядка могут быть легко сфотографированы на цветной пленке. Чао и Стоичев [7.33] показали на примере кальцита, что антистоксово излучение в действительности излучается в виде конусов с углами, даваемыми соотношением фазового согласования $k_{a,n} = k_{a,n-1} + k_1 - k_{s,n}$, где целое число n указывает порядок рассеяния. Мы можем вспомнить, что теория (п. 7.2.4) предсказывает для антистоксова рассеяния первого

порядка кольцо с темной полосой в направлении фазового согласования. Тот факт, что темная полоса не наблюдалась, обусловлен, по-видимому, тем, что реальный лазерный луч имеет разброс в k -пространстве, приводящий к размазыванию темной полосы в антистоксовом кольце.

Гармайер [7.45] провел подробное изучение антистоксовых колец, производимых в жидкостях, в которых имеет место самофокусировка. Наблюдалось два набора колец, класса I и класса II. Кольца класса I наблюдались в направлениях нормального фазового согласования, а кольца класса II — в некоторых аномальных направлениях, предположительно обусловленных фазовым согласованием у поверхностей вдоль нитей, создаваемых самофокусировкой [7.45, 7.54].

Стоксово излучение более высоких порядков также наблюдалось в большинстве случаев вдоль оси в направлениях вперед и назад. Количественные исследования генерации стоксова излучения более высокого порядка обычно трудны, поскольку происходят многие конкурирующие нелинейные процессы. Однако фон дер Линде и др. [7.42], используя субнаносекундные лазерные импульсы, смогли провести количественные измерения в одном частном случае. Применение короткого входного импульса эффективно подавляет как вынужденное рассеяние Манделъштама — Бриллюэна, так и вынужденное комбинационное рассеяние в направлении назад. Используя импульс высокой интенсивности, можно было также сводить к минимуму влияние



Фиг. 7.12. Нормированная интенсивность мощности лазерного (R_L), первого стоксова (R_{S1}) и второго стоксова (R_{S2}) излучений, прошедших через образец, как функция интенсивности падающего лазерного луча $I_L(0,0)$.

Экспериментальные данные для R_L , R_{S1} и R_{S2} представлены в виде кружков, квадратов и ромбов соответственно. Кривые рассчитаны в соответствии с теорией, рассмотренной в п. 7.2.5 с учетом конечного поперечного сечения пучка [7.42].

самофокусировки. Тогда ВКР в направлении вперед становилось единственным эффективным нелинейным процессом в среде. Это как раз есть то условие, при котором выполняется [7.36]. На фиг. 7.12 показано, что экспериментальные результаты очень хорошо согласуются с теоретическими кривыми, рассчитанными по [7.36], с учетом профиля использовавшегося лазерного пучка.

7.3.5. Вынужденное поглощение антистоксова рассеяния

Как было показано в п. 7.2.4, коэффициент усиления вынужденного антистоксова рассеяния первого порядка является отрицательным в тех направлениях, в которых связь стоксовой и антистоксовой компонент слаба. Когда присутствуют и лазерное, и антистоксово излучения, лазерное поле будет усиливаться за счет антистоксова излучения. Таким образом, если лазерный пучок и пучок от источника с широким спектром, включающим ω_a , распространяются вместе в среде, следует ожидать появления темной полосы поглощения при ω_a в широком спектре. Это явление наблюдалось Джонсом и Стоичевым [7.59], и было предложено использовать его как новый спектроскопический метод для изучения молекулярных колебаний.

7.3.6. Конкуренция между различными модами, участвующими в рассеянии

В нормальных условиях при наносекундном импульсном возбуждении только одна мода, которая имеет максимальный коэффициент усиления, участвует в ВКР. Обычно это мода с большим сечением рассеяния и узкой шириной линии. Эффективная перекачка мощности лазера в эту моду препятствует возникновению ВКР на других модах. Однако в случае ВКР в переходном режиме можно наблюдать несколько мод одновременно, что мы увидим позднее.

7.3.7. Конкуренция между вынужденным комбинационным рассеянием света и другими нелинейными оптическими процессами

Мы уже обсуждали влияние самофокусировки на ВКР. Другие нелинейные процессы, такие, как вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна, двухфотонное поглощение и т. п., также могут влиять на ВКР. Они могут конкурировать с ВКР в перекачке лазерной мощности и соответственно подавлять ВКР [7.50]. Количественных исследований влияния других нелинейных процессов на ВКР еще не проводилось.

7.3.8. Вынужденное комбинационное рассеяние света в твердых телах

В табл. 7.2 приведен список кристаллов, в которых наблюдалось ВКР. Исследований ВКР в кристаллах проводилось не столь много, как в жидкостях, главным образом потому, что кристаллы менее удобны для исследований и часто очень дороги.

Таблица 7.2

Линии вынужденного комбинационного рассеяния света, наблюдавшиеся в некоторых кристаллах

Кристалл	Сдвиг частоты при рассеянии, см ⁻¹	Литература
CaCO ₃	1086	а)
Si	521	б)
Алмаз	1332	а)
InSb	0—300	в)
LiNbO ₃	42—200	г)
α-сера	216,470	а)
CaWO ₄	911	а)
KH ₂ PO ₄ (KDP)	915,93	д)

а) Eckardt G., IEEE J. Quantum Electron, 2, 1 (1966).

б) Ralston J. M., Chang R. K., Phys. Rev., B2, 1858 (1970).

в) Patel C. K. N., Shaw F. D., Phys. Rev., B3, 1279 (1971).

г) Gelbwachs J., Pantell R. H., Puthoff H. E., Yarborough., J. M. Appl. Phys. Lett., 14, 258 (1969).

д) Srivastava M. K., Crow R. W., Optics Commun., 8, 82 (1973).

7.4. Вынужденное комбинационное рассеяние света полярными колебаниями

В более общих случаях возбуждение материальной системы ψ , обсуждавшееся в разд. 7.2, может иметь место не только в процессе комбинационного рассеяния света (или в двухфотонном процессе), но также и посредством прямого (однофотонного) инфракрасного поглощения. Другими словами, возбуждение активно и в поглощении света, и в рассеянии. Это имеет место, например, для фотонов в полярных кристаллах. Связывание решеточных колебаний и инфракрасной волны впервые изучалось Хуангом [7.60]. Обычно смешанная волна возбуждений, представляющая связанные между собой фотон и возбуждение вещества, называется поляритонем [7.61] и характеризуется так называемой поляритонной дисперсионной кривой,

ВКР в такой среде будет возбуждать смешанную волну из инфракрасного излучения и возбуждения вещества или просто поляритонную волну и может быть названо поэтому вынужденным комбинационным рассеянием света на поляритонах (ВКРП). Теория ВКРП обсуждалась Лоудоном [7.37], Батчером и др. [7.37], Шеном [7.62], Генри и Гарреттом [7.63] и многими другими [7.64]. Мы представим здесь рассмотрение, основанное на методе связанных волн [7.14, 7.62].

Рассмотрим четыре волны, взаимодействующие друг с другом в процессе ВКРП: лазерную волну E_1 , стоксову E_s , инфракрасную E_3 , волну возбуждений вещества ψ . Если пренебречь истощением лазерной волны, то волновые уравнения для трех других волн могут быть записаны как (см. разд. 7.2)

$$\begin{aligned} [\nabla^2 + (\omega_s^2 \epsilon_s / c^2)] E_s &= - (4\pi \omega_s^2 / c^2) P^{NL}(\omega_s), \\ [\nabla^2 + (\omega_3^2 \epsilon_3 / c^2)] E_3 &= - (4\pi \omega_3^2 / c^2) [P^{(1)}(\omega_3) + P^{NL}(\omega_3)], \\ \hbar (\omega_3 - \omega_{fi} + i\Gamma) \psi &= F^{(1)} + F^{NL}, \end{aligned} \quad (7.37)$$

где $\omega_3 = \omega_1 - \omega_s$.

Мы предположили, что ψ имеет резонансную частоту ω_{fi} , не зависящую от волнового вектора. Прямая связь между E_3 и ψ приводит к эффективной энергии взаимодействия

$$\langle \mathcal{H}_{\psi\phi\phi}^{(1)} \rangle = - N A_{fi} (\rho_i - \rho_f) \psi^* E_3 + \text{компл. сопр.}, \quad (7.38)$$

где $A_{fi} E_3 = \langle f | \mathcal{H}' | i \rangle$ и \mathcal{H}' есть гамильтониан взаимодействия между светом и веществом. Затем мы получаем

$$\begin{aligned} P^{(1)}(\omega_3) &= - \partial \langle \mathcal{H}_{\psi\phi\phi}^{(1)} \rangle / \partial E_3^* = N A_{fi}^* (\rho_i - \rho_f) \psi, \\ F^{(1)} &= + \partial \langle \mathcal{H}_{\psi\phi\phi}^{(1)} \rangle / \partial [\psi^* N (\rho_i - \rho_f)] = - A_{fi} E_3. \end{aligned} \quad (7.39)$$

Нелинейная связь между волнами приводит к следующему выражению:

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{H}_{\psi\phi\phi}^{NL} \rangle &= \\ &= - N M_{fi}^s (\rho_i - \rho_f) E_1 E_s^* \psi^* - \chi^{(2)} E_1 E_s^* E_3 + \text{компл. сопр.}, \end{aligned} \quad (7.40)$$

откуда мы находим

$$\begin{aligned} P^{NL}(\omega_s) &= \chi^{(2)} E_1 E_3^* + N M_{fi}^s (\rho_i - \rho_f) E_1 \psi^*, \\ P^{NL}(\omega_3) &= \chi^{(2)} E_1 E_s^*, \\ F^{NL} &= - M_{fi}^s E_1 E_s^*. \end{aligned} \quad (7.41)$$

Исключение ψ из (7.37) дает [7.14]

$$\begin{aligned} [\nabla^2 + (\omega_s^2 / c^2) (\epsilon_s^*)_{\psi\phi\phi}] E_s^* &= - (4\pi \omega_s^2 / c^2) \chi_{\psi\phi\phi}^{(2)} E_1^* E_3, \\ [\nabla^2 + (\omega_3^2 / c^2) (\epsilon_3)_{\psi\phi\phi}] E_3 &= - (4\pi \omega_3^2 / c^2) \chi_{\psi\phi\phi}^{(2)} E_1 E_s^*, \end{aligned} \quad (7.42)$$

где

$$\begin{aligned}
 (\mathbf{e}_s^*)_{\text{эфф}} &= \mathbf{e}_s^* + 4\pi\chi_R^{(3)} |E_1|^2, \\
 \chi_R^{(3)} &= -N |M_{fi}^s|^2 (\rho_i - \rho_f) / [\hbar (\omega_3 - \omega_{fi} + i\Gamma)], \\
 (\mathbf{e}_3)_{\text{эфф}} &= \mathbf{e}_3 - N |A_{fi}|^2 (\rho_i - \rho_f) / [\hbar (\omega_2 - \omega_{fi} + i\Gamma)], \\
 \chi_{\text{эфф}}^{(2)} &= \chi^{(2)} - N A_{fi}^* M_{fi}^s (\rho_i - \rho_f) / [\hbar (\omega_3 - \omega_{fi} + i\Gamma)].
 \end{aligned}
 \tag{7.43}$$

Мы предположили для простоты, что $A_{fi}^* M_{fi}^s$ — вещественное число. Следует отметить, что $k_3 = (\omega_3/c) \cdot (\mathbf{e}_3)_{\text{эфф}}^{1/2}$ описывает поляризованную дисперсионную кривую.

Уравнения (7.42) имеют ту же форму, что и волновые уравнения, описывающие параметрическое усиление [7.65]. Они также подобны уравнениям (7.32), описывающим связь стоксовой и антистоксовой компонент. Решение (7.42) подобно (7.34) и (7.35) и может быть легко записано. Для волн, распространяющихся в среду от плоской границы при $z = 0$, имеем [7.14]

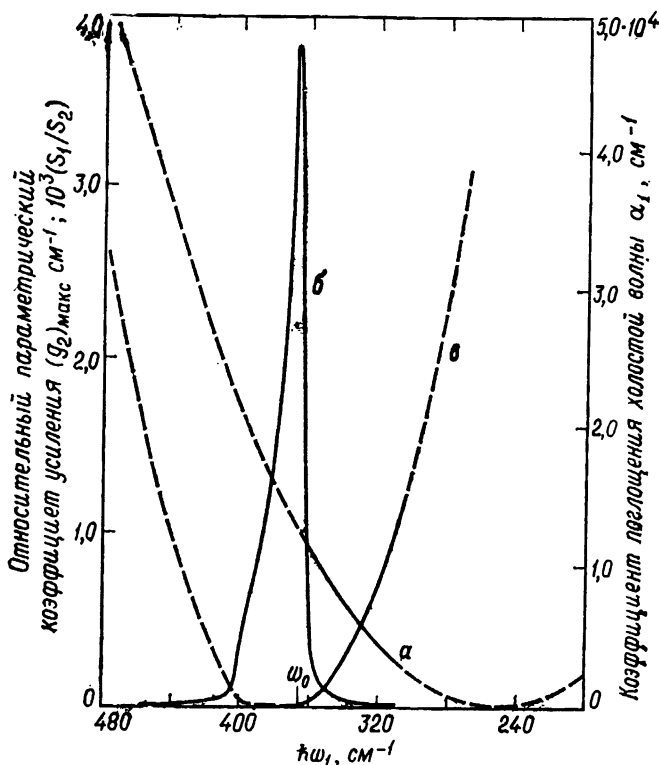
$$\begin{aligned}
 E_s^* &= [\mathcal{E}_{s+}^* \exp(i\Delta K_+ z) + \mathcal{E}_{s-}^* \exp(i\Delta K_- z)] \exp(-i\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{r}), \\
 E_3 &= [\mathcal{E}_{3+} \exp(i\Delta K_+ z) + \mathcal{E}_{3-} \exp(i\Delta K_- z)] \exp(i\mathbf{k}_3 \cdot \mathbf{r} + i\Delta k z),
 \end{aligned}
 \tag{7.44}$$

где

$$\begin{aligned}
 \mathbf{k} &= (\omega/c) (\mathbf{e}'_{\text{эфф}})^{1/2}, \\
 \Delta k &= k_{1z} - k_{sz} - k_{3z}, \quad k_z = \mathbf{k} \cdot \hat{z}, \\
 \Delta K_{\pm} &= \frac{1}{2} (\gamma_s - \gamma_3) \pm \frac{1}{2} [(\gamma_s + \gamma_3)^2 - 4\Lambda]^{1/2}, \\
 \gamma_s &= (k_s/2k_{sz}) (i\alpha_s + 2k_R), \\
 k_R &= (\omega_s^2/2k_{sz}c^2) 4\pi\chi_R |E_1|^2, \\
 \gamma_3 &= -\Delta k - i(k_3/2k_{3z}) \alpha_3, \\
 \Lambda &= (4\pi^2\omega_s^2\omega_3^2/c^2 k_{sz}k_{3z}) (\chi_{\text{эфф}}^{(2)})^2 |E_1|^2, \\
 |\mathcal{E}_3/\mathcal{E}_s^*| &= (\omega_3^2 k_{sz}/\omega_s^2 k_{3z})^{1/2} |\Lambda^{1/2} (\Delta K_{\pm} + \gamma_3)|^2.
 \end{aligned}
 \tag{7.45}$$

Усиление соответствует $G = -2 \text{Im} \{\Delta K_{\pm}\}$. Мы рассматриваем только моду с $G > 0$.

Следует упомянуть два частных случая. Во-первых, если нет линейной или нелинейной связи между E_3 и другими волнами, т. е. $A_{fi} = 0$ и $\chi^{(2)} = 0$, то задача сводится к задаче о генерации стоксова излучения с $G = G_R$. Во-вторых, если нелинейная связь между ψ и E_s исчезает, т. е. $M_{fi} = 0$, то задача сводится к простому случаю параметрического усиления [7.65]. Здесь приведенные выражения для G и $|\mathcal{E}_3/\mathcal{E}_s^*|$ также сводятся к выражениям Генри и Гарретта [7.63], если ψ заменить на $(2\omega_3/\hbar)^{1/2} Q$,

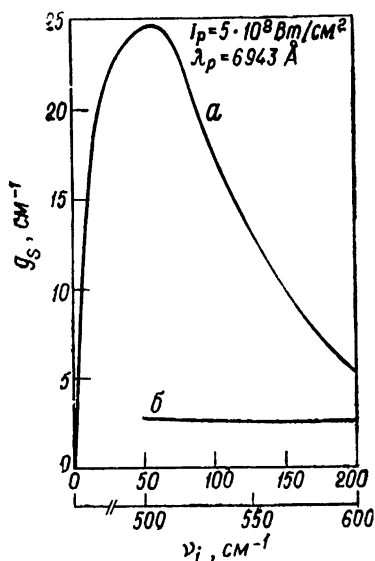


Фиг. 7.13. Значения $(g_2)_{\text{макс}}$, α_1 и S_1/S_2 в GaP.

α — относительный параметрический коэффициент усиления $(g_2)_{\text{макс}}$ в зависимости от частоты холостой волны в фосфиде галлия; непрерывная часть кривой соответствует той области частот холостой волны, в которой возможно фазовое согласование; b — коэффициент поглощения инфракрасного излучения в фосфиде галлия при $\Gamma=4 \text{ см}^{-1}$; v — отношение плотности потока холостой волны S_1 к плотности потока излучения сигнала S_2 [7.63].

пренебречь коэффициентом поглощения α_s и считать ϵ_3 вещественной величиной.

Для заданной ω_3 усиление является максимальным при условии фазового согласования $\Delta k = 0$, если резонанс при ω_{fi} достаточно узок. Генри и Гарретт [7.63] рассчитали $G_{\text{макс}}$ и соответствующие значения $|\mathcal{E}_3/\mathcal{E}_s^*|$ для GaP при частотах в области частоты фоновой моды 366 см^{-1} . Их результаты представлены на фиг. 7.13. В этом случае только в малой области ниже $\omega_{fi} \equiv \omega_0$ может соблюдаться фазовое согласование. Два члена в $\chi_{\text{эф}}^{(2)}$ в (7.43) имеют противоположные знаки при $\omega_3 < \omega_0$ в GaP. В результате $G_{\text{макс}}$ постепенно уменьшается до нуля при $\omega_3 \rightarrow 250 \text{ см}^{-1}$. Суссман [7.66] провел подобные расчеты для фонов-



Фиг. 7.14. Графики зависимости коэффициента усиления вынужденного рассеяния (g_s) от частоты холостой волны для моды 248 см^{-1} (кривая *a*, верхняя ось абсцисс) и моды 628 см^{-1} (кривая *б*, нижняя ось абсцисс) [7.66].

ной моды 248 см^{-1} в LiNbO_3 . Его результаты представлены на фиг. 7.14. Два члена в $\chi_{\text{эф}}^{(2)}$ имеют одинаковые знаки при $\omega_3 < \omega_0$, и, следовательно, $G_{\text{макс}}$ возрастает постепенно при $\omega_3 < \omega_0$.

Экспериментально ВКРП впервые наблюдали в LiNbO_3 Курц и др. [7.11]. Гелбвахс и др. [7.12] показали, что частота стоксова рассеяния может перестраиваться в узкой области посредством изменения относительного угла между k_1 и k_s для достижения фазового согласования; частота ω_3 при этом соответствует поляритонной дисперсионной кривой. В резонаторе до 70% лазерной мощности может быть преобразовано в стоксово излучение. Так как инфракрасное излучение E_3 также должно генерироваться одновременно со стоксовым излучением E_s , ВКРП может быть использовано для генерации перестраиваемого по частоте когерентного излучения в далекой инфракрасной области. Используя рубиновый лазер с модулированной добротностью мощностью 1 МВт с диаметром пучка около 2 мм, а также линзу с фокусным расстоянием 50 см для фокусировки пучка в кристалл LiNbO_3 длиной 3,3 см вдоль оси *a*, Ярборо и др. [7.67] обнаружили излучение в далекой инфракрасной области с мощностью в максимуме 5 Вт и перестройкой частоты от 50 до 238 см^{-1} . К сожалению, LiNbO_3 имеет низкий порог оптического повреждения. Для устранения пространственной неоднородности

в пучке, которая повышает вероятность повреждения, необходимо использовать хороший одномодовый лазер. Сообщалось также о наблюдении инфракрасного излучения при ВКРП в кварце [7.68].

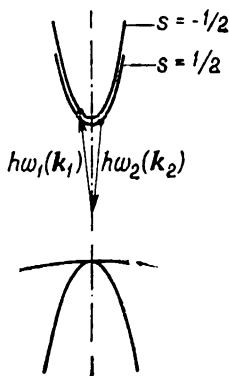
7.5. Вынужденное комбинационное рассеяние света с переворотом спина

В предыдущих разделах мы подчеркивали, что возбуждения материальной среды, участвующими в рассеянии, могут также быть электронные возбуждения. Особый интерес представляет ВКР в InSb *n*-типа с участием электронов, испытывающих переходы с переворотом спина. Соответствующий процесс комбинационного рассеяния представлен схематически на фиг. 7.15.

Спонтанное комбинационное рассеяние света на электронных переходах с переворотом спина впервые наблюдали Слашер и др. [7.69] вслед за теоретическими предсказаниями Вольфа [7.70] и Яфета [7.71]. Яфет показал, что переход при рассеянии света между двумя состояниями со спином вверх и спином вниз может рассматриваться как прямой переход, обусловленный эффективным гамильтонианом взаимодействия

$$\mathcal{H}'_{\text{эфф}} \approx \left(\frac{e^2}{m_s c^2} \right) \left[\frac{E_g \hbar \omega_1}{E_g^2 - (\hbar \omega_1)^2} \right] \sigma \cdot (\mathbf{A}_1 \times \mathbf{A}_2^*), \quad (7.46)$$

где m_s есть спиновая масса, которая связана с массой свободного электрона m и спиновым g -фактором соотношением $m_s = 2m/|g|$; E_g — ширина энергетической щели; ω_1 — частота

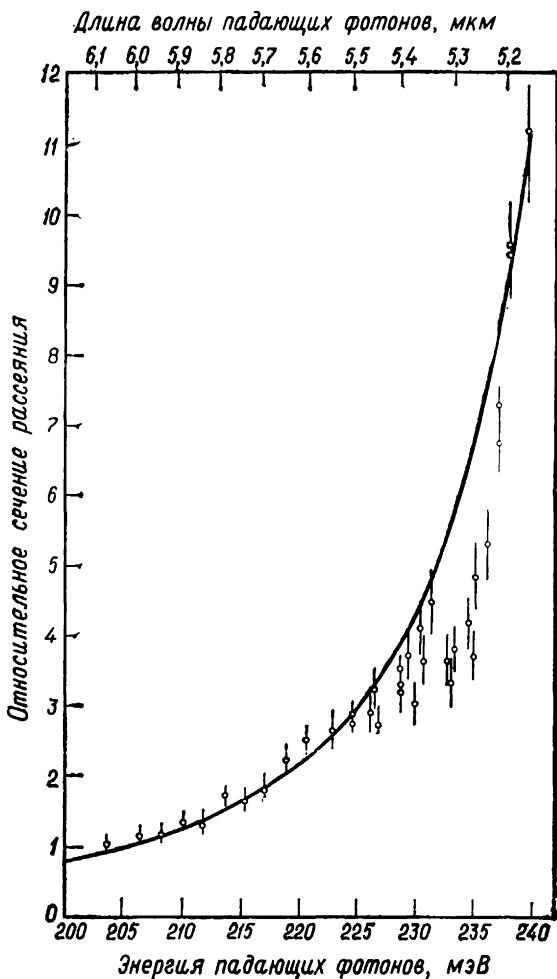


Фиг. 7.15. Схематическое представление процесса комбинационного рассеяния света с переворотом спина в *n*-InSb.

падающего света; σ — оператор спина; A_1 и A_2 — векторные потенциалы падающего и рассеянного излучений соответственно. Частота переворота спина, или сдвиг частоты при рассеянии света, есть

$$\Delta\omega = 2g\mu_B B, \quad (7.47)$$

где μ_B — магнетон Бора и B — приложенное магнитное поле. С помощью золотого правила и (7.46) мы находим, что диффе-



Фиг. 7.16. Резонансное возрастание спонтанного комбинационного рассеяния света с переворотом спина как функция энергии падающего фотона ($n = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, $H = 40 \text{ кГс}$, $T \sim 30 \text{ К}$) [7.72].

ренциальное сечение комбинационного рассеяния света с переверотом спина имеет вид

$$(d\sigma/d\Omega)_{SF} \approx (e^2/m_s c^2)^2 (\omega_2/\omega_1) [E_g \hbar \omega_1 / (E_g^2 - \hbar^2 \omega_1^2)]^2 \quad (7.48)$$

для случая, когда вектор \mathbf{A}_1 перпендикулярен \mathbf{A}_2 .

В InSb, поскольку $g \approx 50$, имеем $m_s \approx 0,04m$, и если $E_g \hbar \omega_1 \approx (E_g^2 - \hbar^2 \omega_1^2)$, величина $(d\sigma/d\Omega)_{SF}$ должна быть примерно в 600 раз больше, чем сечение томсоновского рассеяния для свободных электронов. Для $\hbar \omega_1 \approx E_g$ $(d\sigma/d\Omega)_{SF}$ может быть еще намного больше в результате резонансного усиления.

Используя CO₂-лазер ($\omega_1 = 940$ см⁻¹), Слашер и др. [7.69] обнаружили экспериментально в InSb, что $(d\sigma/d\Omega)_{SF} \approx \approx 10^{-23}$ см²/ср, что хорошо согласуется с теоретическим предсказанием, даваемым (7.48). Используя СО-лазер ($\omega_1 = 1880$ см⁻¹, $E_g/\hbar = 1900$ см⁻¹), Брук и Мурадян [7.72] наблюдали сильное резонансное усиление рассеяния и обнаружили, что $(d\sigma/d\Omega)_{SF}$ может быть в 10⁵ больше, чем сечение томсоновского рассеяния (фиг. 7.16). Ширина линии рассеяния с переверотом спина очень мала при низких температурах. Ширина линии зависит от концентрации носителей и $\mathbf{k}_s \cdot \mathbf{v}$, где \mathbf{k}_s — волновой вектор возбуждения, участвующего в рассеянии. При $n = 1 \cdot 10^{16}$ см⁻³ полуширина линии составляет 0,15 см⁻¹ [7.73].

Приведенные выше данные по спонтанному рассеянию ясно показывают, что в InSb можно легко наблюдать ВКР. Предполагая, что форма линии рассеянного света описывается лоренцевой функцией с полушириной $\Gamma = 2$ см⁻¹, и используя (7.3) с $\rho_i - \rho_f = 1$, мы получаем, что коэффициент усиления ВКР с переверотом спина составляет $G_R = 1,7 \cdot 10^{-5}$ I см⁻¹ в InSb n -типа с $n = N = 3 \cdot 10^{16}$ см⁻³, где I есть интенсивность CO₂-лазера в Вт/см² [7.74]. Как следует из табл. 7.1, это самый большой коэффициент усиления ВКР из всех известных материалов. Можно добиться еще большего усиления, подбирая подходящим образом n для уменьшения Γ и смещая $\hbar \omega_1$ по направлению к E_g . При использовании СО-лазера G_R становится равным $6 \cdot 10^{-4}$ I см⁻¹ для того же значения n , как это следует из (7.48).

Из расчетных значений коэффициентов усиления можно ожидать, что ВКР с переверотом спина может легко наблюдаться в образцах InSb длиной в несколько миллиметров с интенсивностью лазерного пучка $\sim 10^5$ Вт/см² при длине волны 10,6 мкм (СО₂-лазер) или $\sim 10^3$ Вт/см² при 5,3 мкм (СО-лазер). Пател и Шо [7.13] впервые наблюдали ВКР с переверотом спина в InSb, используя в качестве накачки СО₂-лазер с модулированной добротностью, работающий на длине волны 10,6 мкм. При пиковой мощности падающего лазерного луча 1 кВт, сфокусированного в пятно сечением 10^{-3} см², в образце длиной ~ 5 мм

с $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T \approx 18 \text{ К}$ пиковая мощность стоковского излучения составляла примерно 10 Вт. Частота стоковского излучения перестраивалась посредством приложенного магнитного поля в соответствии с (7.47). Длина волны могла изменяться в пределах от 10,9 до 13,0 мкм при изменении магнитного поля B от 15 до 100 кГс [7.74]. Таким образом может быть получен перестраиваемый когерентный источник инфракрасного излучения. Стоксово излучение имело ширину линии менее $0,03 \text{ см}^{-1}$ [7.74].

Брук и Мурадян [7.75] обнаружили, что ВКР с переворотом спина в InSb может происходить в непрерывном режиме при использовании в качестве накачки СО-лазера с длиной волны излучения 5,3 мкм. Применяя одномодовый пучок СО-лазера, сфокусированный в пятно площадью порядка $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2$, в образце InSb длиной 4,8 мм с $n \approx 10^{16} \text{ см}^{-3}$ при $T \approx 30 \text{ К}$, они получили ВКР с порогом менее чем 50 мВт с эффективностью преобразования энергии порядка 50% и с выходной мощностью более 1 Вт. Де Силе и Пател [7.76] достигли эффективности преобразования в 80% при использовании слабых магнитных полей. Непрерывное стоково излучение могло иметь ширину линии менее 1 кГц [7.77].

Антистоково и стоково излучения до четвертого порядка наблюдались при ВКР с переворотом спина [7.75, 7.76, 7.78, 7.79]. Антистоково излучение генерируется посредством связывания со стоковым излучением (п. 7.2.4), и стоково излучение n -го порядка генерируется стоковым излучением $(n - 1)$ -го порядка (п. 7.2.5).

Недавно вынужденное рассеяние с переворотом спина наблюдалось также в InAs Энгом и др. [7.79] с использованием в качестве источника накачки лазера на НФ. Пороговая мощность была порядка 15 Вт и эффективность преобразования достигала 20%. ВКР в InAs может стать важным перестраиваемым по частоте источником излучения в области 3—5 мкм. Сэтлер и др. [7.79] наблюдали рассеяние света с переворотом спина в $\text{Hg}_{0,77}\text{Cd}_{0,23}\text{Te}$ при накачке CO_2 -лазером с поперечным разрядом (TEA). Выходная мощность могла достигать 1 Вт. Предполагается, что это перестраиваемое по частоте излучение также представляет собой результат вынужденного рассеяния.

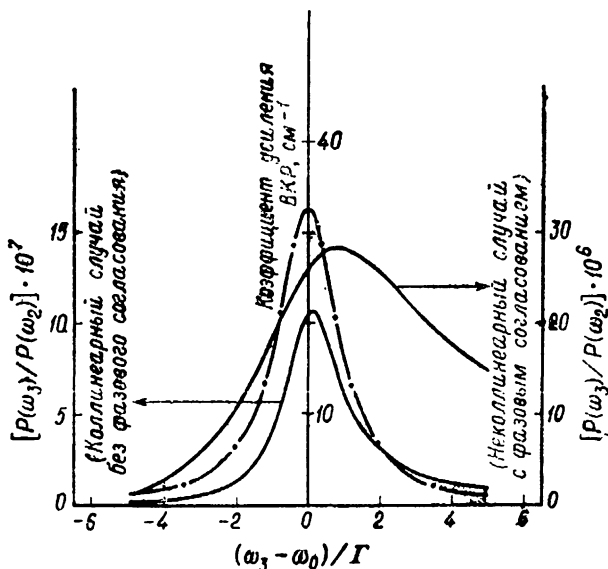
Переходы с переворотом спина могут также возбуждаться непосредственно инфракрасной волной через магнитное дипольное взаимодействие. Гамильтониан взаимодействия для этого прямого процесса имеет вид

$$\mathcal{H}' = -g\mu_B\sigma \cdot \mathbf{B}. \quad (7.49)$$

Так как возбуждение с переворотом спина может возбуждаться как в процессе рассеяния, так и посредством прямого поглоще-

ния света, для описания ВКР с переворотом спина мы должны использовать теорию вынужденного рассеяния света поляритонами, рассмотренную в разд. 7.4. В этом случае эффективные энергии взаимодействия $\langle \mathcal{H}_{\text{эфф}}^{(1)} \rangle$ и $\langle \mathcal{H}_{\text{эфф}}^{NL} \rangle$ в (7.38) и (7.40) могут быть легко получены из (7.49) и (7.46) и, следовательно, будут определены A_{fi} и M_{fi} [7.14]. Тогда решения (7.44) и (7.45) могут быть непосредственно применены к ВКР с переворотом спина.

В настоящем случае мы всегда имеем $(\gamma_s + \gamma_3)^2 \gg \Lambda$, так как поглощение при частоте ω_3 является сильным. В результате этого усиление при вынужденном рассеянии поляритонами почти точно равно усилению при ВКР в предположении, что $\Lambda = 0$, как показано на фиг. 7.17. Однако мы должны отметить, что при вынужденном рассеянии света поляритонами следует ожидать генерации вместе со стоксовым излучением излучения в далекой инфракрасной области. На фиг. 7.17 представлено также отношение интенсивности излучения в далекой инфракрасной области к интенсивности стоксова излучения для коллинеарного случая без фазового согласования и для неколлинеарного случая с фазовым согласованием. В неколлинеарном случае с фазовым



Фиг. 7.17. Теоретические кривые для коэффициента усиления вынужденного рассеяния g и для отношения мощности излучения в далекой инфракрасной области $P(\omega_3)$ к мощности рассеянного излучения $P(\omega_2)$ в коллинеарном случае без фазового согласования и в неколлинеарном случае с фазовым согласованием [7.16].

согласованием интенсивность излучения в далекой инфракрасной области выше.

О наблюдении далекого инфракрасного излучения при ВКР с переворотом спина еще не сообщалось и исследовался только коллинеарный случай без фазового согласования [7.80]. Однако когда на кристалл InSb направлялись лазерное и стоксово излучения, наблюдалось импульсное излучение в далекой инфракрасной области. Его максимум имел место точно при резонансе [7.81]. Полученные результаты очень хорошо согласуются с предсказаниями теории вынужденного рассеяния света поляри-тонами [7.14, 7.82]. Излучение в далекой инфракрасной области в InSb, конечно, может перестраиваться в том же интервале частот, что и стоксово излучение [7.83]. Это дает нам потенциальный источник излучения в далекой инфракрасной области, которое является интенсивным, когерентным и перестраиваемым по частоте. Возможно также, что ВКР с переворотом спина в непрерывном режиме может привести к созданию перестраиваемого по частоте непрерывного источника в далекой инфракрасной области с чрезвычайно узкой линией.

7.6. Вынужденное комбинационное рассеяние света в переходном режиме

До сих пор мы рассматривали только стационарный случай вынужденного рассеяния. Это проявляется в том, что мы использовали в теории не зависящие от времени волновые уравнения. В экспериментах, однако, часто используется импульсное лазерное излучение. Следовательно, в общем случае мы не можем пренебрегать временной зависимостью в волновых уравнениях.

Можно, однако, предполагать, что амплитуда поля изменяется медленно. Зависящие от времени волновые уравнения, соответствующие (7.5), (7.29) и (7.32) для бесконечных плоских волн, распространяющихся в направлении вперед вдоль z в изотропной среде, имеют вид

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_1} \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathcal{E}_1(z, t) &= i \left(\frac{2\pi\omega_1^2}{c^2 k_1}\right) N (M_{fi}^s)^* (\rho_i - \rho_f) \mathcal{E}_2 A, \\ \left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_s} \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathcal{E}_s(z, t) &= i \left(\frac{2\pi\omega_s^2}{c^2 k_s}\right) N M_{fi}^s (\rho_i - \rho_f) \mathcal{E}_1 A^*, \\ \hbar (\partial/\partial t + \Gamma) A(z, t) &= i M_{fi}^s \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_s^*, \end{aligned} \quad (7.50)$$

где \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_2 были определены в (7.4); A определяется из соотношения $\psi = A \exp[i(k_1 - k_s)z - i\omega_f t]$; $\omega_s = \omega_1 - \omega_f$; v_1 и v_s — групповые скорости при ω_1 и ω_s соответственно,

Рассмотрим сначала случай, когда изменения амплитуд E_1 и E_s происходят достаточно медленно, так что $|\partial A/\partial t|$ пренебрежимо мало по сравнению с $|GA|$. Тогда возбуждение материальной системы $A(z, t) = iM_{fi}^s \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_s^* / \hbar \Gamma$ следует почти мгновенно за временным изменением $\mathcal{E}_1 \cdot \mathcal{E}_s^*$. Если дисперсией среды можно пренебречь, то $v_1 = v_s$. После замены переменных $z' = z$ и $t' = t - z/v$ система (7.50) сводится к

$$\begin{aligned} \partial \mathcal{E}_1 / \partial z' &= i(2\pi\omega_1^2 / c^2 k_1) \chi_R^{(3)*} |\mathcal{E}_2|^2 \mathcal{E}_1, \\ \partial \mathcal{E}_s / \partial z' &= i(2\pi\omega_s^2 / c^2 k_s) \chi_R^{(3)} |\mathcal{E}_1|^2 \mathcal{E}_s, \\ \chi_R^{(3)} &= N |M_{fi}^s|^2 (\rho_i - \rho_f) i \hbar \Gamma. \end{aligned} \quad (7.51)$$

Эти уравнения идентичны (7.7), за исключением того, что \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_s теперь являются функциями z и $t - z/v$. Другими словами, \mathcal{E}_1 и \mathcal{E}_s следуют изменениям, характерным для стационарного состояния, но с замедленной временной координатой. Это есть случай квазистационарного состояния. При использовании «замедленного» времени все наши предыдущие теоретические рассуждения верны и для настоящего случая.

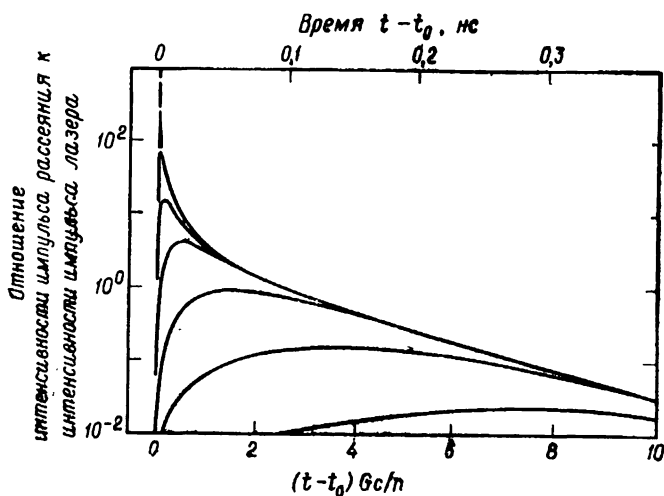
Однако при рассеянии назад мы должны заменить v_s в (7.50) на $-v_s$. Решение для стационарных условий более непригодно, так как изменения амплитуды входящих импульсов не являются пренебрежимо малыми в течение времени, за которое свет пересекает всю длину образца. Майер и др. [7.50] получили следующее общее решение для этого случая (в предположении, что $|v_1| = |v_s|$):

$$|\mathcal{E}_s|^2 \left(t + \frac{z}{v}, t - \frac{z}{v} \right) = \frac{|\mathcal{E}_s|^2(t + z/v, 0)}{F_s(t + z/v) + \exp[-F_1(t - z/v)]},$$

где

$$\begin{aligned} F_s(r + z/v) &= \int_0^{t+z/v} g |\mathcal{E}_s(y, 0)|^2 dy, \\ F_1(t - z/v) &= \int_0^{t-z/v} g |\mathcal{E}_1(0, y)|^2 dy, \\ g &= -(4\pi\omega_s^2 / c^2 k_s) \text{Im} \{ \chi_R^{(3)} \}. \end{aligned} \quad (7.52)$$

Для заданных начальных условий при $z = 0$ можно рассчитать выходную мощность стоксова излучения. Пример приведен на фиг. 7.18. Видно, что при достаточно длинном образце импульс



Фиг. 7.18. Расчетная нормированная интенсивность импульса рассеянного света как функция времени при начальном условии $|E_s| = |E_{s0}|(t - t_0)^3$ для $t > t_0$.

Кривые описывают развитие импульса в интервалах $\Delta t = 2,77/Q$. G представляет собой коэффициент усиления вынужденного рассеяния и равен $0,7 \text{ см}^{-1}$ в CS_2 . Нижняя шкала дана в безразмерных единицах; верхняя шкала соответствует экспериментальным условиям [7.50].

стоксова излучения, распространяющийся в направлении назад, становится значительно уже вследствие усиления. Физически это сужение происходит вследствие того, что волновой фронт рассеянного назад импульса стоксова излучения постоянно взаимодействует с неистощенным входящим лазерным лучом и испытывает максимальное усиление, в то время как следующая сзади часть импульса не испытывает его. Это явление впервые наблюдалось в жидкостях с эффектом Керра, в которых первоначальный стоксов импульс генерировался при самофокусировке в конце ячейки [7.50].

Рассмотрим другой случай, когда $\mathcal{E}_1 \mathcal{E}_s^*$ изменяется быстро, так что $|\partial A / \partial t|$ в (7.50) больше не является пренебрежимо малой величиной по сравнению с $|GA|$. Это означает, что даже возбуждение материальной среды не может достигнуть стационарного состояния в течение импульса. Соответственно генерация стоксова излучения в направлении вперед также носит переходный характер. Этот тип ВКР в переходном режиме имеет место, когда длительность импульса лазерного излучения T_P меньше или сравнима по величине с временем дефазировки $T_2 = 1/\Gamma$ возбуждения материальной системы или, более строго, когда $T_P \leq G_{Rm} T_2$, где G_{Rm} — коэффициент усиления вынужденного

рассеяния в стационарном состоянии (7.9) при максимуме входного импульса и l — длина образца [7.84, 7.85]. В газах величина T_2 порядка 10^{-9} с или больше. В жидкостях T_2 обычно порядка пикосекунд. В общем случае для изучения переходного ВКР следует использовать пикосекундные импульсы, генерируемые лазером с синхронизацией мод, хотя в некоторых газовых средах могут использоваться импульсы от лазеров с модулированной добротностью [7.86]. При использовании пикосекундных импульсов интенсивность рассеяния назад чрезвычайно мала вследствие очень малой длины взаимодействия с входящим лазерным импульсом. Мы можем, следовательно, ограничить наше рассмотрение лишь ВКР в направлении вперед.

Теория ВКР в переходном режиме обсуждалась многими авторами [7.85, 7.87—7.91]. Она очень похожа на теорию вынужденного рассеяния Манделъштама — Бриллюэна в переходном режиме [7.84]. Предположим, что истощение мощности лазера и индуцированное изменение заселенности ($\rho_i - \rho_f$) пренебрежимо малы. Тогда уравнения (7.50) в предположении, что $v_1 = v_s$, сводятся к

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v} \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathcal{E}_s &= i\eta_1 \mathcal{E}_1(t - z/v) A^*, \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \Gamma\right) A^* &= -i\eta_2 \mathcal{E}_1^*(t - z/v) \mathcal{E}_s, \end{aligned} \quad (7.53)$$

где

$$\begin{aligned} \eta_1 &= (2\pi\omega_s^2/c^2 k_s) N M_{fi}^s (\rho_i - \rho_f), \\ \eta_2 &= (M_{fi}^s)^* / \hbar, \end{aligned}$$

и $\mathcal{E}_1(t - z/v)$ задается начальными условиями.

Комбинируя два уравнения (7.53) и заменяя переменные $z' = z$ и $t' = t - z/v$, мы получаем дифференциальное уравнение в частных производных второго порядка [7.91]

$$[\partial^2/\partial t'^2 \partial z'^2 - \eta_1 \eta_2 |\mathcal{E}_1(t')|^2] U = 0, \quad (7.54)$$

где $U = F \exp(\Gamma t')$ и F обозначает A^* или \mathcal{E}_s . Определив $\tau = \int_{-\infty}^{t'} |\mathcal{E}_1(t'')|^2 dt''$ как интегральную энергию в лазерном импульсе до времени t' , мы сводим уравнение к стандартному уравнению гиперболического типа

$$(\partial^2/\partial \tau \partial z' - \eta_1 \eta_2) U = 0,$$

которое может быть теперь решено при произвольных граничных условиях. Решение записывается как [7.91]

$$\mathcal{E}_s(z', t') = \mathcal{E}_s(0, t') + (\eta_1 \eta_2 z')^{1/2} \mathcal{E}_1(t') \int_{-\infty}^{t'} e^{-\Gamma(t'-t'')} \times \\ \times \{ \mathcal{E}_1^*(t'') \mathcal{E}_s(0, t'') [\tau(t') - \tau(t'')]^{-1/2} \times \\ \times I_1(2[\eta_1 \eta_2 (\tau(t') - \tau(t'')) z']^{1/2}) \} dt'', \quad (7.55)$$

$$A^*(z', t') = i\eta_1 \int_{-\infty}^{t'} e^{-\Gamma(t'-t'')} \times \\ \times \{ \mathcal{E}_1^*(t'') \mathcal{E}_s(0, t'') I_0(2[\eta_1 \eta_2 (\tau(t') - \tau(t'')) z']^{1/2}) \} dt'',$$

где начальные условия имеют вид $A^*(z') = 0$ при $t' \rightarrow -\infty$ и $\mathcal{E}_s(z', t') = \mathcal{E}_s(0, t')$ при $z = z' = 0$, и I_i есть функция Бесселя i -го порядка от мнимого аргумента.

Функции Бесселя имеют асимптотические пределы, такие, что $I_0(x) \approx 1$ и $I_1(x) \approx x$ для $x \ll 1$ и $I_i(x) \approx (2\pi x)^{-1/2} \exp(x)$ для $x \gg 1$. Таким образом, амплитуда стоксова излучения сначала возрастает линейно с z . Затем в пределе большого усиления она изменяется экспоненциально как

$$\mathcal{E}_s(z', t') \sim \mathcal{E}_1(t') \int_{-\infty}^{t'} \mathcal{E}_1^*(t'') \mathcal{E}_s(0, t'') [\tau(t') - \tau(t'')]^{-1} \times \\ \times \exp\{-\Gamma(t' - t'') + 2[\eta_1 \eta_2 (\tau(t') - \tau(t'')) z']^{1/2}\}. \quad (7.56)$$

Для лазерного импульса прямоугольной формы легко показать из (7.56), что в случае достаточно длительного импульса амплитуда \mathcal{E}_s испытывает экспоненциальное стационарное усиление, когда $(t - t_0) > G_R z T_2$, где t_0 есть время прихода импульса. По этой причине условие T_p (ширина импульса) $< G_{Rm} z T_2$ принято как условие существования переходного режима ВКР, что упоминалось выше.

Если $T_p < T_2$, то множителем $\exp[-\Gamma(t' - t'')] в течение лазерного импульса можно пренебречь. Мы можем видеть из (7.55) и (7.56), что генерируемое стоксово излучение не возрастает заметным образом в передней части лазерного импульса и быстро растет в средней части импульса. Затем оно падает, следуя форме заднего фронта лазерного импульса. Следовательно, пик стоксова излучения всегда появляется вслед за лазерным пиком и импульс стоксова излучения всегда должен быть уже, чем лазерный импульс. Возбуждение материальной среды ведет себя подобным же образом, но к концу импульса оно затухает экспоненциально как $\exp(-\Gamma t)$ даже после того, как мощность лазера упала почти до нуля. В пределе большого усиления$

мы имеем из (7.56) [7.91]

$$(\mathcal{E}_s)_{\text{макс}} \sim \exp(G_T z/2), \quad (7.57)$$

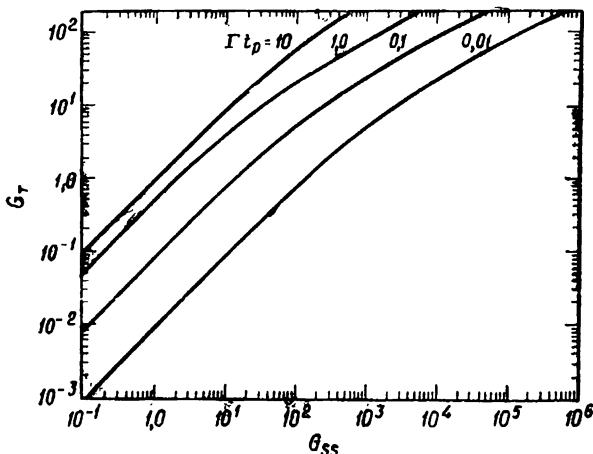
где коэффициент усиления в переходном режиме G_T есть

$$G_T = 4 [\eta_1 \eta_2 \langle |\mathcal{E}_1|^2 \rangle T_P / z]^{1/2},$$

$$\langle |\mathcal{E}_1|^2 \rangle T_P \equiv \int_{-\infty}^{\infty} |\mathcal{E}_1(t)|^2 dt.$$

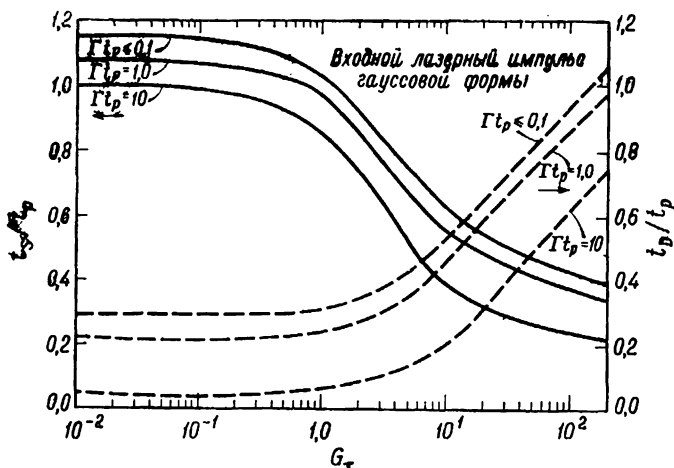
Этот коэффициент усиления в переходном режиме не зависит от формы лазерного импульса. Было показано [7.91], что для импульса формы $\mathcal{E}_1(t') = \mathcal{E}_{1m} \exp(-|t'/T|^n)$ пик стоксова импульса задержан по отношению к лазерному пику на время $t_D = T(1/2 \log G_{Rm} z)^{1/n}$.

Карман и др. [7.91] провели численные расчеты ВКР в переходном режиме для различных форм лазерных импульсов. Их результаты для $G_T z$ как функции максимального коэффициента усиления в стационарном состоянии $G_{Rm} z$ в случае гауссовых лазерных импульсов с различными ширинами представлены на фиг. 7.19. Эти результаты показывают, что при $T_P > G_{Rm} z T_2$ мы имеем $G_T \approx G_{Rm}$; в противном случае $G_T < G_{Rm}$, как и должно быть для коэффициента усиления в переходном режиме. При достаточно больших $G_{Rm} z$ кривые дают для $G_T z$ зависимость $z^{1/2}$, как и следует из (7.57). Изменения времени задержки t_D в зави-



Фиг. 7.19. Коэффициент усиления вынужденного рассеяния в переходном режиме при лазерных импульсах гауссовой формы с одинаковой полной энергией, но различной шириной.

Коэффициент усиления для стационарных условий G_{SS} соответствует постоянной мощности лазера, равной максимальной мощности лазерного импульса [7.91].



Фиг. 7.20. Изменение ширины стока импульса t_s и времени задержки t_D в зависимости от коэффициента усиления в переходном режиме для входных лазерных импульсов гауссовой формы с различными ширинами t_p , определенными по отношению к временам дефазировки оптических фононов Γ^{-1} [7.91].

симости от G_T для лазерных импульсов различной ширины представлены на фиг. 7.20. Как и ожидалось, t_D возрастает с G_T , причем возрастает быстрее при больших значениях G_T . Сужение импульса стока излучения при возрастании G_T также показано на фиг. 7.20. Кроме того, были изучены эффекты фазовой модуляции и линейной дисперсии [7.91].

Ранние эксперименты Хагенлокера и др. [7.86] впервые указали на существование переходного режима ВКР в газах при использовании лазерных импульсов, генерируемых рубиновым лазером с модулированной добротностью. Позднее при использовании пикосекундных импульсов от лазеров с синхронизацией мод переходные эффекты были обнаружены при ВКР в жидкостях [7.92—7.97]. Поскольку коэффициент усиления в переходном режиме G_T зависит только от полного сечения рассеяния ($\sim \eta_1 \eta_2$), тогда как коэффициент усиления в стационарном режиме G_{Rm} , кроме того, обратно пропорционален ширине линии Γ , при ВКР в переходном режиме можно наблюдать некоторые колебательные моды, которые не наблюдаются при стационарном ВКР [7.96]. Более чем одна колебательная мода может проявляться при ВКР в переходном режиме [7.96, 7.98]. Карман и Мак [7.99] недавно провели количественные исследования ВКР в переходном режиме в газе SF_6 . Они выбрали SF_6 вследствие малой дисперсии показателя преломления и отсутствия других нелинейных эффектов при ВКР. Их результаты хорошо согласуются с предсказаниями теории. Однако для проверки

теории ВКР в переходном режиме лучше было бы произвести эксперимент, в котором измерялось бы временное изменение усиления стоксова излучения в усилительной ячейке, как это обсуждалось ранее в п. 7.3.2. Такого типа экспериментов пока еще не проводилось.

7.7. Применения вынужденного комбинационного рассеяния света

Мы видели, как можно использовать ВКР для генерации когерентного света на новых частотах. Имеется и ряд других применений ВКР. Обсудим кратко некоторые из них.

7.7.1. Измерение времен жизни колебаний

По аналогии со случаем магнитного резонанса имеются два характеристических времени жизни для каждого молекулярного или решеточного колебания: продольное время жизни T_1 и поперечное время жизни (или время дефазировки) T_2 [7.34]. Эти времена жизни не могут быть получены просто из измерений ширины линии. Только в пределе однородного уширения T_2 равно обратному значению ширины линии, но и тогда T_2 может сильно отличаться от T_1 . Однако эти два времени жизни можно измерить непосредственным путем, наблюдая затухание колебания после возбуждения коротким импульсом. Как импульсное возбуждение, так и контроль за затуханием колебания могут быть осуществлены посредством рассеяния света. В случае вещества в конденсированном состоянии колебательные времена жизни часто имеют величину порядка пикосекунд. Тогда метод с использованием ВКР является, по-видимому, единственным методом прямого измерения колебательных времен жизни.

Как обсуждалось в разд. 7.2 и 7.6, зависящее от времени возбуждение когерентного колебательного поля и молекулярное колебание описываются следующей системой уравнений [из (7.50), (7.24) и (7.25)]:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_1} \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathcal{E}_1(z, t) &= i \left(\frac{2\pi\omega_1^2}{c^2 k_1}\right) N \left(\frac{2\omega_0}{\hbar}\right)^{1/2} (M_{fi}^s)^* (\rho_i - \rho_f) \mathcal{E}_s Q, \\ \left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_s} \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathcal{E}_s(z, t) &= i \left(\frac{2\pi\omega_s^2}{c^2 k_s}\right) N \left(\frac{2\omega_0}{\hbar}\right)^{1/2} M_{fi}^s (\rho_i - \rho_f) \mathcal{E}_1 Q^*, \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_2}\right) Q(z, t) &= i M_{fi}^s (2\hbar\omega_0)^{-1/2} \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_s^*, \\ \left(\frac{\partial}{\partial t} + \frac{1}{T_1}\right) \Delta\rho &= \frac{iN}{2\hbar} \left(\frac{2\omega_0}{\hbar}\right)^{1/2} [M_{fi} \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_s^* Q^* - M_{fi}^* \mathcal{E}_1^* \mathcal{E}_2 Q] (\rho_i - \rho_f), \\ \rho_i - \rho_f &= \rho_i^0 - \rho_f^0 - 2\Delta\rho. \end{aligned} \quad (7.58)$$

Мы предполагаем, что в эксперименте имеет место пренебрежимо малое истощение поля \mathcal{E}_1 , и $\Delta\rho \ll (\rho_i^0 - \rho_f^0)$. Таким образом, при $\mathcal{E}_1 = \text{const}$ и $(\rho_i - \rho_f)$, замененном на $(\rho_i^0 - \rho_f^0)$, решение для $\mathcal{E}_1(z, t)$ и $Q(z, t)$ есть то же самое решение для переходного режима, обсуждавшееся в предыдущем разделе [7.91]. Решение для $\Delta\rho(z, t)$ может быть затем получено из уравнения для $\Delta\rho$ с рассчитанными $\mathcal{E}_s(z, t)$ и $Q(z, t)$. Временное поведение Q и $\Delta\rho$ может контролироваться экспериментально посредством зондирующего луча. Когерентное колебательное поле Q должно рассеивать зондирующий луч когерентно в направлении фазового согласования. Изменение населенности $\Delta\rho$ приводит к изменению интенсивности некогерентных стоксова и антистоксова излучений.

Однако, поскольку T_1 и T_2 в конденсированном веществе имеют величины порядка пикосекунд, трудно контролировать изменение во времени рассеяния зондирующего луча с помощью электронных устройств. Следует применять оптические методы, основанные на пикосекундных импульсах. Мы можем использовать пикосекундный импульс при частоте ω_1 для возбуждения колебания посредством стоксова рассеяния и затем другой пикосекундный импульс при ω_2 , задержанный на время t_D по отношению к первому импульсу, с помощью которого можно зондировать Q и $\Delta\rho$ посредством антистоксова рассеяния. Для когерентного антистоксова рассеяния в условиях фазового согласования антистоксово поле $\mathcal{E}_a(z, t)$ при частоте $\omega_2 + \omega_0$ подчиняется уравнению (см. разд. 7.2)

$$\left(\frac{\partial}{\partial z} + \frac{1}{v_a} \frac{\partial}{\partial t}\right) \mathcal{E}_a(z, t) = i \left(\frac{2\pi\omega_a^2}{c^2 k_a}\right) N \left(\frac{2\omega_0}{\hbar}\right)^{1/2} \times \\ \times (M_{if}^a)^* (\rho_i^0 - \rho_f^0) \mathcal{E}_2(z, t) Q(z, t + t_D), \quad (7.59)$$

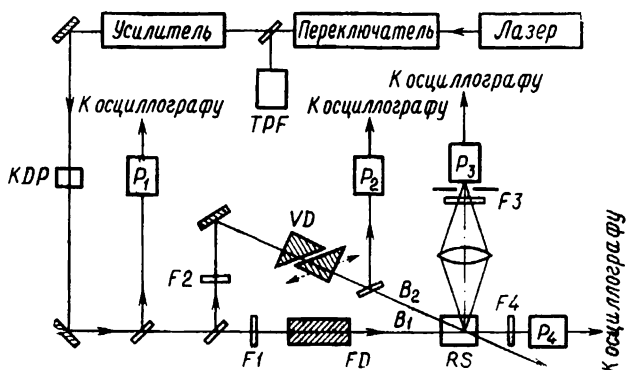
где \mathcal{E}_2 — поле зондирующего импульса. Нерезонансным вкладом в нелинейную поляризацию мы пренебрегли. Интенсивность антистоксова излучения как функция времени задержки t_D имеет вид

$$S^{\text{кор}}(t_D) \sim \int |\mathcal{E}_a(l, t' = t - z/v)|^2 dt' = \\ = (\text{const}) \int dt' \left| \int dz \mathcal{E}_2(z, t') Q(z, t' + t_D) \right|^2. \quad (7.60)$$

Некогерентное антистоксово рассеяние имеет интенсивность

$$S^{\text{некор}}(t_D) = (\text{const}) \int dt dz |\mathcal{E}_2(z, t)|^2 \Delta\rho(z, t + t_D). \quad (7.61)$$

Зная возбуждающий и зондирующий импульсы и решение для $Q(z, t')$ в (7.55) [если заменить A на $(2\omega_0/\hbar)^{1/2}Q$], мы можем из

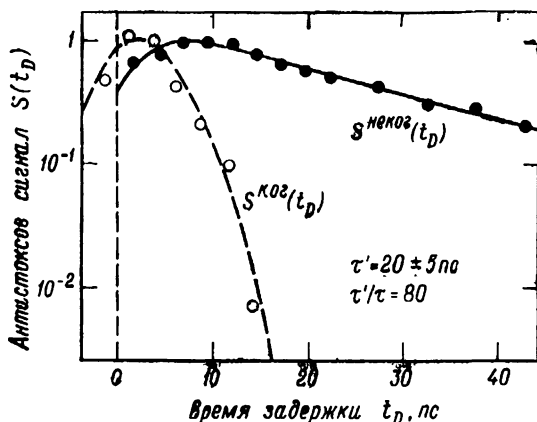


Фиг. 7.21. Схема экспериментальной установки для измерения времен жизни фононов.

Пучок накачки B_1 при $\lambda \approx 1,06$ мкм и зондирующий пучок B_2 при $\lambda \approx 0,53$ мкм взаимодействуют в образце RS . FD —стеклянный стержень для оптической линии задержки; VD —стеклянные призмы для переменной задержки; F —фильтр; P —фотодетектор; TPF —система с двухфотонной люминесценцией [7.104].

приведенных выше уравнений рассчитать $S^{кор}$ и $S^{некор}$. Можно показать из (7.55), что если возбуждающий импульс имеет ширину T_P , которая меньше или сравнима с T_2 , то $Q(z, t)$ будет иметь экспоненциальное затухание $\exp(-t/T_2)$ при больших t , или $S^{кор}(t_D) \sim \exp(-t_D/T_2)$ для $t_D \gg T_2$. Аналогичным образом из уравнения для $\Delta\rho$ в (7.58) можно получить, что $\Delta\rho(z, t)$ или $S^{некор}(t_D)$ будут иметь экспоненциальное затухание с постоянной времени T_1 . Таким образом, если $T_P \leq T_1, T_2$, то можно получить значения T_1 и T_2 непосредственным путем, измеряя экспоненциальное затухание $S^{кор}(t_D)$ и $S^{некор}(t_D)$.

Де Мартини и Дюкюэн [7.100] первыми использовали такой метод для измерения времени релаксации T_1 колебательного возбуждения с частотой 4155 см^{-1} газообразного H_2 . В этом случае T_1 имело величину порядка 30 мкс при давлении 0,03 атм. Для таких измерений не требуются ультракороткие лазерные импульсы. Недавно Альфано и Шапиро [7.101] и Кайзер и сотр. [7.102—7.105] использовали импульсы, генерируемые лазерами с синхронизацией мод, для измерения T_1 и T_2 молекулярных или решеточных колебаний в жидкостях и твердых телах. Одна из их экспериментальных установок представлена на фиг. 7.21. Импульс от лазера на неодимовом стекле, работающего в режиме синхронизации мод, используется для возбуждения колебания посредством ВКР, и вторая гармоника этого импульса применяется для зондирования колебательного возбуждения. Пример их результатов представлен на фиг. 7.22. Экспоненциальные хвосты кривых $S^{некор}(t_D)$ и $S^{кор}(t_D)$ на фиг. 7.22 позволяют с легкостью определить T_1 и T_2 . Эти измерения были первыми



Фиг. 7.22. Измеренные интенсивности некогерентного рассеяния $S^{\text{неког}}(t_D)/S_{\text{макс}}^{\text{неког}}$ (темные кружки) и когерентного рассеяния $S^{\text{ког}}(t_D)/S_{\text{макс}}^{\text{ког}}$ (светлые кружки) в этиловом спирте в зависимости от времени задержки.

Сплошные и штриховые кривые являются расчетными кривыми [7.104].

прямыми измерениями колебательных времен релаксации в конденсированном веществе. Эта же самая методика, конечно, может быть применена к измерениям времен релаксации других типов возбуждений. Измеряя некогерентный антистоксов сигнал при различных частотах ω_a как функцию t_D , можно также изучать каналы распада данного возбуждения [7.106, 7.107].

7.7.2. Измерения нелинейных восприимчивостей третьего порядка

Рассмотрим теперь случай стационарного режима, когда возбуждение материальной системы ψ с резонансной частотой ω_0 производится полями E_1 и E_s с частотами ω_1 и ω_s соответственно. Третье поле E_2 с частотой ω_2 используется для зондирования ψ , и измеряется интенсивность когерентного антистоксова рассеяния с частотой $\omega_a = \omega_1 - \omega_s + \omega_2$. Как следует из рассмотрения, проведенного в п. 7.2.4, антистоксово поле E_a подчиняется уравнению

$$\frac{\partial \mathcal{E}_a}{\partial z} = i \left(\frac{2\pi\omega_a^2}{c^2 k_{az}} \right) \chi^{(3)} \mathcal{E}_2 \mathcal{E}_1 \mathcal{E}_s e^{i \Delta k z}, \quad (7.62)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta k &= k_1 + k_2 - k_s, \\ \chi^{(3)} &\equiv \hat{\epsilon}_a \cdot \chi^{(3)} : \hat{\epsilon}_2 \hat{\epsilon}_1 \hat{\epsilon}_s = \chi_R^{(3)} + \chi_{NR}^{(3)}, \\ \chi_R^{(3)} &= -NM_{fi}^s (M_{fi}^a)^* (\rho_i^0 - \rho_f^0) / \hbar (\omega_1 - \omega_s - \omega_0 + i\Gamma), \end{aligned}$$

и $\chi_{NR}^{(3)}$ является нерезонансным вкладом в $\chi^{(3)}$. При фазовом согласовании $\Delta k = 0$ интенсивность антистоксова излучения есть

$$|\mathcal{E}_a|^2 = \left(\frac{2\pi\omega_a^2}{c^2 k_{az}} \right)^2 |\chi^{(3)}|^2 |\mathcal{E}_1|^2 |\mathcal{E}_2|^2 |\mathcal{E}_s|^2 I^2. \quad (7.63)$$

При постоянных интенсивностях входных лучей величина $|\mathcal{E}_a|^2$ как функция $\omega_1 - \omega_s$ максимальна, когда максимальна $|\chi^{(3)}|^2$.

Если резонанс при ω_0 узок и другие резонансы достаточно удалены, то дисперсия $\chi_{NR}^{(3)}$ пренебрежимо мала, когда $\omega_1 - \omega_s$ изменяется вблизи ω_0 в пределах нескольких ширин линий. Тогда мы можем легко показать из (7.62), что максимум и минимум функций $|\chi^{(3)}|^2$ имеют место при $(\omega_1 - \omega_s)_+$ и $(\omega_1 - \omega_s)_-$ соответственно, причем

$$(\omega_1 - \omega_s)_\pm = \omega_0 + \frac{1}{2} \left\{ -\frac{a}{\chi_{NR}^{(3)}} \pm \left[\left(\frac{a}{\chi_{NR}^{(3)}} \right)^2 + \Gamma^2 \right]^{1/2} \right\}, \quad (7.64)$$

где

$$a = -NM_{ii}^s (M_{ii}^a)^* (\rho_i^0 - \rho_f^0) / \hbar,$$

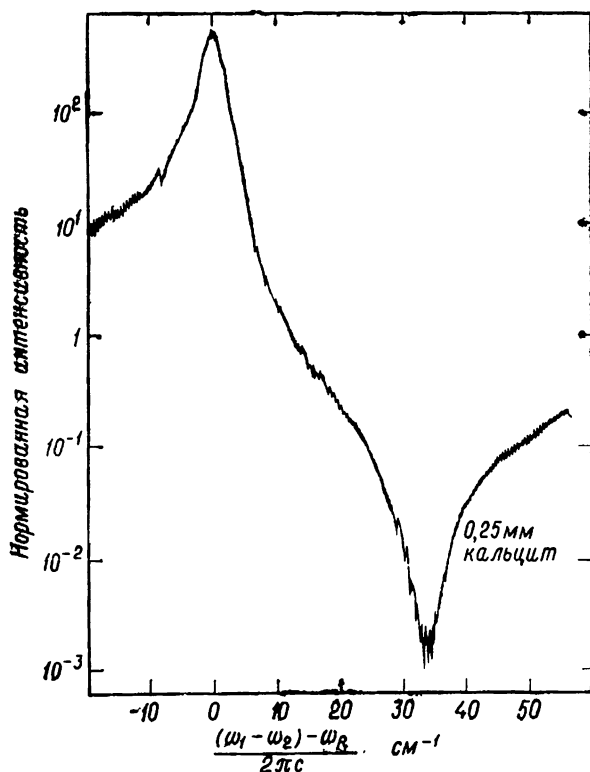
так что $\chi_R^{(3)} = a / (\omega_1 - \omega_s - \omega_0 + i\Gamma)$. Пример зависимости $|\chi_R^{(3)}|^2$ от $(\omega_1 - \omega_s)$ вблизи ω_0 представлен на фиг. 7.23. Из (7.64) имеем

$$\begin{aligned} (\omega_1 - \omega_s)_+ + (\omega_1 - \omega_s)_- &= 2\omega_0 - a/\chi_{NR}^{(3)}, \\ [(\omega_1 - \omega_s)_+ - (\omega_1 - \omega_s)_-]^2 &= (a/\chi_{NR}^{(3)})^2 + 4\Gamma^2. \end{aligned} \quad (7.65)$$

Во многих случаях, где $|a/\chi_{NR}^{(3)}| \gg \Gamma$, максимум $|\chi^{(3)}|^2$ имеет место при $\omega_1 - \omega_s = \omega_0$, и тогда из (7.65) мы можем найти $a/\chi_{NR}^{(3)}$ и Γ , измеряя $(\omega_1 - \omega_s)_\pm$. Мы можем, конечно, с легкостью определить ω_0 и Γ из измерения спонтанного рассеяния. Интересно, что мы можем теперь получить значение $a/\chi_{NR}^{(3)}$ непосредственно из частотных измерений и, определив значение коэффициента a из сечения рассеяния для спонтанного комбинационного рассеяния света, можем получить $\chi_{NR}^{(3)}$. Если данная мода, участвующая в рассеянии, далека от других мод по частоте, то $\chi_{NR}^{(3)}$ обусловливается главным образом электронным вкладом. Мы можем также получить значение $\chi_{NR}^{(3)}$, измеряя абсолютную интенсивность когерентного антистоксова излучения, но частотные измерения более точны, чем измерения абсолютной интенсивности рассеяния.

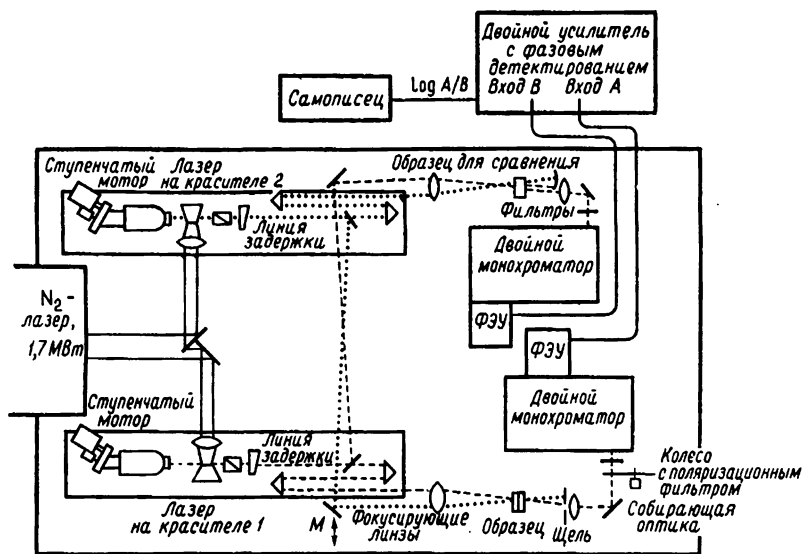
Эксперименты такого типа по смешиванию волн со значениями $\omega_1 - \omega_s$ вблизи частот колебательных мод, активных в рассеянии света, были проведены в различных материалах Уинном [7.108, 7.109]. Недавно, используя этот метод, Левенсон [7.112] и Левенсон и Бломберген [7.110—7.113] измерили $\chi_{NR}^{(3)}$.

для большого числа жидкостей и твердых тел. Их экспериментальная установка показана на фиг. 7.24. Два лазера на красителях, накачиваемых N_2 -лазером, использовались в качестве источников света с перестраиваемой частотой. Полученные ими результаты для кальцита представлены на фиг. 7.23. Когда имеется несколько участвующих в рассеянии света мод, близких друг к другу по частоте, анализ усложняется, но ясно, что с помощью спонтанного рассеяния света мы все же можем определить $\chi_{NR}^{(3)}$ из результатов по смешиванию волн [7.113]. В кристалле без центра инверсии колебательные моды могут быть активны в рассеянии света и в инфракрасном поглощении. Связанные электромагнитные волны и волны возбуждений материальной системы, т. е. поляритоны, обсуждавшиеся в разд. 7.4, должны теперь использоваться вместо ψ в рассмотренном выше



Фиг. 7.23. Типичные результаты для интенсивности антистоксова рассеяния при частоте ω_3 в кальците.

Поляризации падающего и рассеянного света перпендикулярны оптической оси кальцита [7.112].



Фиг. 7.24. Экспериментальная установка для нелинейной спектроскопии.

Выходное излучение лазера 1 показано штриховой линией, излучение лазера 2 — пунктирной линией. Оба лазерных луча перекрываются после образцов и излучение, обусловленное смешиванием волн, собирается и направляется на монохроматоры [7.112]. Сигнал из контрольной схемы используется для компенсации флуктуаций мощности лазера.

формализме. Кроме того, поле с частотой $\omega_a = \omega_1 - \omega_s + \omega_2$ может генерироваться посредством другого двухступенчатого процесса, при котором сначала создается поле суммарной частоты $E(\omega_1 + \omega_2)$, затем оно смешивается с $E^*(\omega_s)$ и создает $E(\omega_a)$. Анализ этого случая более сложен, но вполне последователен [7.111, 7.115]. Интерференция между различными вкладками в E_a может иметь место при измерениях частотной дисперсии [7.111]. Следует еще раз отметить, что приведенный выше анализ применим к любым возбуждениям материальной системы, таким, как магны, плазмоны и т. п., хотя эксперименты пока проводились лишь на активных в рассеянии колебательных модах.

7.7.3. Обнаружение веществ с низкой концентрацией

Как известно, колебательные моды, участвующие в рассеянии, могут использоваться для идентификации вещества. Аналогичным образом резонансная кривая $|\chi^3|$ или $|E_a|^2$, даваемая (7.63), может быть использована для идентификации вещества или обнаружения веществ с низкой концентрацией в смесях при условии, что $|\chi_R^{(3)}|_{\text{макс}} \geq |\chi_{NR}^{(3)}|$ в (7.62). Этот метод может наилучшим образом использоваться в газовых смесях, в которых шири-

ны линий рассеянного света очень узки и, следовательно, величина $|\chi_R^{(3)}|_{\text{макс}}$ может быть очень большой даже для низких концентраций [см. (7.62)].

Ренье и Таран [7.116] показали, что при мощностях лазера порядка 1 МВт можно определить концентрацию H_2 порядка $1 \cdot 10^{-5}$ в газе N_2 при давлении 1 атм. Для сравнения можно указать, что в смеси, содержащей $1 \cdot 10^{-4}$ H_2 в N_2 , при мощности входного лазерного пучка 1 МВт когерентный антистоксов сигнал достигает мощности примерно 1 Вт, в то время как спонтанное стоксово рассеяние из того же объема при мощности возбуждающего лазерного луча 1 МВт имеет мощность порядка 10^{-10} Вт на единицу телесного угла. Чувствительность метода, конечно, может быть значительно улучшена, если ω_1 или ω_2 приблизить к частоте электронного резонанса. Вследствие резонансного возрастания M_{fi} в (7.1) величина $|\chi_R^{(3)}|$ для газовой среды может возрастать на пять-шесть порядков величины. Этот метод можно использовать для изучения газовых смесей в пламени, в двигателе внутреннего сгорания или в сверхзвуковом потоке ракетного двигателя [7.116]. По-видимому, эта техника может использоваться для контроля загрязняющих примесей в заводских дымах и в выхлопных газах автомобилей.

7.7.4. Другие применения

Плазменные волны как возбуждение материальной среды могут генерироваться при ВКР [7.36, 7.117]. Возбужденные плазменные волны будут, конечно, затухать с обращением энергии колебаний в тепло. Это явление было предложено в качестве возможного метода нагрева плазмы для контролируемой термоядерной реакции [7.118]. Однако достоверных экспериментов по ВКР в плазме пока еще не проводилось.

Вынужденное антистоксово поглощение света (п. 7.35), иногда называемое «обратным эффектом рассеяния», представляет собой новый спектроскопический метод [7.59, 7.119, 7.120]. Подавая на образец лазерный импульс и импульс света с непрерывным спектром, спектр рассеяния можно получить за одну вспышку. Недавно этот метод был применен в пикосекундном режиме при использовании импульсов от лазеров с синхронизацией мод [7.120].

ВКР является одним из эффектов, которые препятствуют распространению интенсивных лазерных пучков в средах. Оно играет особенно важную роль при распространении в воздухе интенсивных лазерных пучков, используемых для оптической связи или других целей. Мы видели в (7.2), (7.3), что коэффициент усиления ВКР G_R пропорционален $\omega_2 |M_{fi}|^2 |E_1|^2$, где

$|M_{fi}|^2$ обычно возрастает при возрастании ω_1 . Соответственно ВКР слабее при более низких частотах. Следовательно, для того чтобы пропускать интенсивный лазерный пучок через среду, необходимо уменьшать G_R , используя пучки возможно большего диаметра и более низкой частоты.

7.8. Заключительные замечания

Объем статьи не позволил нам рассмотреть некоторые аспекты ВКР. Мы не обсуждали тензорную форму комбинационной восприимчивости $\chi_R^{(3)}$ в зависимости от симметрии среды и ее тензорную связь с дифференциальным сечением комбинационного рассеяния $d\sigma/d\Omega$. Не рассматривалось ВКР в анизотропных кристаллах [7.122] и в оптических волноводах [7.123]. Мы также не обсуждали резонансное ВКР [7.124]. Это рассеяние особенно интересно в системах, состоящих из паров щелочных металлов [7.125—7.129]. Резонансное ВКР недавно использовалось для генерации перестраиваемого по частоте инфракрасного излучения [7.130] и ультрафиолетового излучения [7.131] при оптическом смешивании волн в парах щелочных металлов.

В заключение можно сказать, что физические основы ВКР в принципе ясны. В реальных экспериментах ВКР может усложняться другими конкурирующими нелинейными оптическими эффектами. Влияние других нелинейных эффектов на ВКР и наоборот во многих случаях качественно понятно, но количественный анализ часто очень труден. ВКР уже применяется в некоторых случаях в технике. В связи с появлением перестраиваемых по частоте лазеров ожидается, что в ближайшем будущем расширится круг исследований по резонансному ВКР.

Благодарность

Эта работа была частично поддержана Комиссией по атомной энергии США.

Литература

- 7.1. Woodbury E. J., Ng W. K., Proc. IRE, 50, 2347 (1962).
- 7.2. Woodbury E. J., Eckhardt G. M., US Patent № 3, 371, 265 (27 February 1968).
- 7.3. Eckhardt G., Hellwarth R. W., McClung F. J., Schwartz S. E., Weiner D., Woodbury E. J., Phys. Rev. Letters, 9, 455 (1962).
- 7.4. Geller M., Bortfeld D. P., Sooy W. R., Appl. Phys. Letters, 3, 36 (1963).
- 7.5. Stoicheff B. P., Phys. Letters, 7, 186 (1963).
- 7.6. Eckhardt G., Bortfeld D. P., Geller M., Appl. Phys. Letters, 3, 137 (1963).
- 7.7. Minck R. W., Terhune R. W., Rado W. G., Appl. Phys. Letters, 3, 181 (1963).

- 7.8. *Hellwarth R. W.*, Phys. Rev., **130**, 1850 (1963); Appl. Opt. **2**, 847 (1963).
- 7.9. *Terhune R. W.*, Solid State Design, **4**, 38 (1963).
- 7.10. *Zeiger H. J., Tannenwald P. E.*, Proc. 3rd Intern. Conf. Quantum Electronics, Paris, (1963) ed. by P. Grivet and N. Bloembergen, Columbia University Press, New York, 1964, p. 1589.
Chiao R. Y., Stoicheff B. P., Phys. Rev. Letters, **12**, 290 (1964).
- 7.11. *Kurtz S. K., Giordmaine J. A.*, Phys. Rev. Letters, **22**, 192 (1969).
- 7.12. *Gelbwachs J., Pantell R. H., Puthoff H. E., Yarborough J. M.*, Appl. Phys. Letters, **14**, 258 (1969).
- 7.13. *Patel C. K. N., Shaw E. D.*, Phys. Rev. Letters, **24**, 451 (1970).
- 7.14. *Shen Y. R.*, Appl. Phys. Letters, **23**, 516 (1973).
- 7.15. *Shapiro S. L., Giordmaine J. A., Wecht K. W.*, Phys. Rev. Letters, **19**, 1093 (1967).
- 7.16. *Wang C. S.*, Phys. Rev., **182**, 482 (1969).
- 7.17. *Linde D. von der, Laubereau A., Kaiser W.*, Phys. Rev. Letters, **26**, 954 (1971).
- 7.18. *Alfano R. R., Shapiro S. L.*, Phys. Rev. Letters, **26**, 1247 (1971).
- 7.19. *Armstrong J. A., Bloembergen N., Ducuing J., Pershan P. S.*, Phys. Rev. **127**, 198 (1962).
- 7.20. *Shen Y. R., Bloembergen N.*, Phys. Rev., **137**, A1786 (1965).
- 7.21. *Bloembergen N.*, Am. J. Phys., **35**, 989 (1967).
- 7.22. *Kaiser W., Maier M.*, в книге: Laser Handbook, ed. by F. T. Arecchi and E. O. Schulz-Dubois, North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1972, p. 1077.
- 7.23. *Heitler W.*, The Quantum Theory of Radiation, 3rd ed., Cambridge University Press, New York, 1954, p. 192. (Имеется перевод: В. Гайтлер, Квантовая теория излучения, ИЛ, 1956.)
- 7.24. *Glauber R.*, Phys. Rev., **130**, 2529 (1963); **131**, 2766 (1963).
- 7.25. *Sparks M.*, Phys. Rev. Letters, **32**, 450 (1974).
- 7.26. *Garmire E., Pandarese E., Townes C. H.*, Phys. Rev. Letters, **11**, 160 (1963).
- 7.27. *Bloembergen N., Shen Y. R.*, Phys. Rev. Letters, **12**, 504 (1964).
- 7.28. *Платоненко В. Т., Хохлов Р. В.*, ЖЭТФ, **46**, 555 (1964).
- 7.29. *Tang C. L., Deutsch T. F.*, Phys. Rev., **138**, A1 (1965).
- 7.30. *Haus H., Kelley P. L., Zeiger H.*, Phys. Rev., **138**, A690 (1965).
- 7.31. *Bloembergen N.*, Nonlinear Optics, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965. (Имеется перевод: Н. Бломберген, Нелинейная оптика, изд-во «Мир», 1966.)
- 7.32. *Bloembergen N., Shen Y. R.*, Phys. Rev., **A133**, 37 (1964).
- 7.33. *Chiao R. Y., Stoicheff B. P.*, Phys. Rev. Letters, **12**, 290 (1964).
- 7.34. *Abraham A.*, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford, University Press, Oxford, 1961. (Имеется перевод: А. Абрагам, Ядерный магнетизм, ИЛ, 1963.)
Hubbard P. S., Rev. Mod. Phys., **33**, 249 (1961).
- 7.35. *Shen Y. R., Bloembergen N.*, Phys. Rev., **143**, 372 (1966).
- 7.36. *Bloembergen N., Shen Y. R.*, Phys. Rev., **141**, 298 (1966).
- 7.37. *Loudon R.*, Proc. Phys. Soc., **82**, 393 (1963).
Butcher P. N., Loudon R., McLean T. P., Proc. Phys. Soc., **85**, 565 (1965).
- 7.38. *Fröhlich D., Mohler E., Wiesner P.*, Phys. Rev. Letters, **26**, 554 (1971).
- 7.39. *Haukeisen D. C., Mahr H.*, Phys. Rev. Letters, **26**, 838 (1971); Phys. Rev., **B8**, 2969 (1973).
- 7.40. *Boggett D., Loudon R.*, Phys. Rev. Letters, **28**, 1051 (1972).
- 7.41. *Chiao R. Y., Townes C. H., Stoicheff B. P.*, Phys. Rev. Letters, **12**, 592 (1964).
- 7.42. *Linde D. von der, Maier M., Kaiser W.*, Phys. Rev., **178**, 11 (1969).

- 7.43. *McClung F. J., Wagner W. G., Weiner D.*, Phys. Rev. Letters, **15**, 96 (1965);
Bret G., Compt. Rend. Acad. Sci., **259**, 2991 (1964); **260**, 6323 (1965).
- 7.44. *Stoicheff B. P.*, Phys. Letters, **7**, 186 (1963).
- 7.45. *Terhune R. W.*, Solid State Design, **4**, 38 (1964);
Zeiger H. J., Tannenwald P. E., Kern S., Barendsen R., Phys. Rev. Letters, **11**, 419 (1963);
Garmire E., в книге: Physics of Quantum Electronics, ed. by P. L. Kelley, B. Lax, and P. E. Tannenwald, McGraw-Hill Book Co., New York, 1966, p. 167;
Garmire E., Phys. Letters, **17**, 251 (1965).
- 7.46. *Hauchecorne G., Mayer G.*, Compt. Rend. Acad. Sci., **261**, 4014 (1965);
Shen Y. R., Shaham Y. J., Phys. Rev. Letters, **15**, 1008 (1965);
Lallemand P., Bloembergen N., Phys. Rev. Letters, **15**, 1010 (1965).
- 7.47. *Kelley P. L.*, Phys. Rev. Letters, **15**, 1005 (1965).
- 7.48. *Wang C. C.*, Phys. Rev. Letters, **16**, 344 (1966).
- 7.49. *Loy M. M. T., Shen Y. R.*, Appl. Phys. Letters, **19**, 285 (1971).
- 7.50. *Maier M., Kaiser W., Giordmaine J. A.*, Phys. Rev., **177**, 580 (1969);
Phys. Rev. Letters, **17**, 1275 (1966).
- 7.51. *Shen Y. R., Loy M. M. T.*, Phys. Rev., **A3**, 2099 (1971).
Wong G. K. L., Shen Y. R., Appl. Phys. Letters, **21**, 163 (1972).
- 7.52. *Bloembergen N., Lallemand P.*, Phys. Rev. Letters, **16**, 81 (1966).
- 7.53. *Penzkofer A., Laubereau A., Kaiser K.*, Phys. Rev. Letters, **31**, 863 (1973).
- 7.54. *Sacchi C. A., Townes C. H., Lifshitz J. R.*, Phys. Rev., **174**, 439 (1968).
- 7.55. *Grun J. B., McQuillan A. K., Stoicheff B. P.*, Phys. Rev., **180**, 61 (1969).
- 7.56. *Dennis J. H., Tannenwald P. E.*, Appl. Phys. Letters, **5**, 58 (1964);
Takuma H., Jennings D. A., Appl. Phys. Letters, **4**, 185; **5**, 239 (1964).
- 7.57. *Bloembergen N., Bret G., Lallemand P., Pine A., Simova P., IEEE J. Quant. Electron., QE3, 197 (1967); Lallemand P., Simova P., Bret G.*, Phys. Rev. Letters, **17**, 1239 (1966).
- 7.58. *Bloembergen N., Lallemand P.*, в книге: Physics of Quantum Electronics ed. by P. L. Kelley, B. Lax, and P. E. Tannenwald, McGraw-Hill Book Co., New York, 1966, p. 137.
- 7.59. *Jones W. J., Stoicheff B. P.*, Phys. Rev. Letters, **13**, 657 (1964);
McQuillan A. K., Stoicheff B. P., в книге: Physics of Quantum Electronics, ed. by P. L. Kelley, B. Lax, P. E. Tannenwald (McGraw-Hill Book Co., New York, 1966, p. 192).
- 7.60. *Huang K.*, Nature, **167**, 779 (1951); Proc. Roy. Soc. (London), **A208**, 352 (1951);
Born M., Huang K., Dynamic Theory of Crystal Lattices, Oxford University Press, London, 1954, Chapter II. (Имеется перевод: М. Борн, Хуан Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, 1958.)
- 7.61. *Hopfield J. J.*, Phys. Rev., **112**, 1555 (1958).
- 7.62. *Shen Y. R.*, Phys. Rev., **138**, A1741 (1965).
- 7.63. *Henry C. H., Garrett C. G. B.*, Phys. Rev., **171**, 1058 (1968).
- 7.64. *Puthoff H. E., Pantell R. H., Huth B. G.*, J. Appl. Phys., **37**, 860 (1966);
de Martini F., J. Appl. Phys., **37**, 4503 (1966);
Аканев Б. А., Ахманов С. А., Хронопуло Ю. Г., ЖЭТФ, **57**, 256 (1969).
- 7.65. *Bloembergen N.*, Nonlinear Optics, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1965, Section 4. 4. (Имеется перевод: Н. Бломберген, Нелинейная оптика, изд-во «Мир», 1966.)
- 7.66. *Sussman S. S.*, Microwave Lab. Report № 1851, Stanford University (1970).
- 7.67. *Yarborough J. M., Sussman S. S., Puthoff H. E., Pantell R. H., Johnson B. C.*, Appl. Phys. Letters, **15**, 102 (1969).
- 7.68. *Biraud-Laval S., Chartier G.*, Phys. Letters, **A30**, 177 (1969).

- 7.69. *Slusher R. E., Patel C. K. N., Fleury P. A.*, Phys. Rev. Letters, 18, 77 (1967).
- 7.70. *Wolff P. A.*, Phys. Rev. Letters, 16, 225 (1966).
- 7.71. *Yafet Y.*, Phys. Rev., 152, 858 (1966).
- 7.72. *Brueck S. R. J., Mooradian A.*, Phys. Rev. Letters, 28, 161 (1972).
- 7.73. *Brueck S. R. J., Mooradian A.*, Phys. Rev. Letters, 28, 1458 (1972).
- 7.74. *Patel C. K. N., Shaw E. D.*, Phys. Rev., B3, 1279 (1971).
- 7.75. *Mooradian A., Brueck S. R. J., Blum F. A.*, Appl. Phys. Letters, 17, 481 (1970);
Brueck S. R. J., Mooradian A., Appl. Phys. Letters, 18, 229 (1971).
- 7.76. *DeSilets C. S., Patel C. K. N.*, Appl. Phys. Letters, 22, 543 (1973).
- 7.77. *Patel C. K. N.*, Phys. Rev. Letters, 28, 649 (1972).
- 7.78. *Shaw E. D., Patel C. K. N.*, Appl. Phys. Letters, 18, 215 (1971).
- 7.79. *Eng R. S., Mooradian A., Fetterman H. R.*, Appl. Phys. Letters, 25, 453 (1974);
Sattler J. R., Weber B. A., Nemarich J., Appl. Phys. Letters, 25, 451 (1974).
- 7.80. *Nguyen V. T., Bridges T. J.*, в книге: Proc. Laser Spectroscopy Conference, Vail, Colo. 1973, ed. by R. G. Brewer and A. Mooradian Plenum Press, New York, 1974, p. 513.
- 7.81. *Nguyen V. T., Bridges T. J.*, Phys. Rev. Letters, 29, 359 (1972).
- 7.82. *Brown T. L., Wolff P. A.*, Phys. Rev. Letters, 29, 362 (1972).
- 7.83. *Bridges T. J., Nguyen V. T.*, Appl. Phys. Letters, 23, 107 (1973).
- 7.84. *Kroll N. M.*, J. Appl. Phys. 36, 34 (1965).
- 7.85. *Wang C. S.*, Phys. Rev., 182, 482 (1969).
- 7.86. *Hagenlocker E. E., Minck R. W., Rado W. G.*, Phys. Rev., 154, 226 (1967).
- 7.87. *Ахманов С. А.*, Mat. Res. Bull., 4, 455 (1969).
- 7.88. *Ахманов С. А., Сухоруков А. П., Чиркин А. С.*, ЖЭТФ, 55, 143 (1968).
- 7.89. *Кузнецова Т. И.*, Письма в ЖЭТФ, 10, 153 (1969).
- 7.90. *Kroll N. M., Kelley P. L.*, Phys. Rev., A4, 763 (1971).
- 7.91. *Carman R. L., Shimizu F., Wang C. S., Bloembergen N.*, Phys. Rev., A2, 60 (1970).
- 7.92. *Shapiro S. L., Giordmaine J. A., Wecht K. W.*, Phys. Rev. Letters, 19, 1093 (1967).
- 7.93. *Bret G., Weber H.*, IEEE J. Quant. Electron., QE4, 807 (1968).
- 7.94. *Colles M. J.*, Opt. Commun., 1, 169 (1969).
- 7.95. *Большов М. А., Голяев Ю. И., Днепровский В. С., Нурминский Н. И.*, ЖЭТФ, 57, 346 (1969).
- 7.96. *Carman R. L., Mack M. E., Shimizu F., Bloembergen N.*, Phys. Rev. Letters, 23, 1327 (1969).
- 7.97. *Colles M. J., Walrafen G. E., Wecht K. W.*, Chem. Phys. Letters, 4, 621 (1970).
- 7.98. *Mack M. E., Carman R. L., Reintjes J., Bloembergen N.*, Appl. Phys. Letters, 16, 209 (1970).
- 7.99. *Carman R. L., Mack M. E.*, Phys. Rev., A5, 341 (1972).
- 7.100. *Martini F. de, Ducuing J.*, Phys. Rev. Letters, 17, 117 (1966).
- 7.101. *Alfano R. R., Shapiro S. L.*, Phys. Rev. Letters, 26, 1247 (1971).
- 7.102. *Linde D. von der, Laubereau A., Kaiser W.*, Phys. Rev. Letters, 26, 954 (1971).
- 7.103. *Laubereau A., von der Linde D., Kaiser W.*, Phys. Rev. Letters, 27, 802 (1971).
- 7.104. *Laubereau A., von der Linde D., Kaiser W.*, Phys. Rev. Letters, 28, 1162 (1972).
- 7.105. *Laubereau A., von der Linde D., Kaiser W.*, Opt. Commun., 7, 173 (1973).
- 7.106. *Alfano R. R., Shapiro S. L.*, Phys. Rev. Letters, 29, 1655 (1972).

- 7.107. *Laubereau A., Kirchner L., Kaiser W.*, Opt. Commun., 9, 182 (1973).
Laubereau A., Kehl G., Kaiser W., Opt. Commun., 11, 74 (1974).
- 7.108. *Wynne J. J.*, Phys. Rev. Letters, 29, 650 (1972).
- 7.109. *Wynne J. J.*, Phys. Rev., B6, 534 (1972).
- 7.110. *Levenson M. D., Flytzanis C., Bloembergen M.*, Phys. Rev., B6, 3462 (1972).
- 7.111. *Yablonovitch E., Flytzanis C., Bloembergen N.*, Phys. Rev. Letters, 29, 865 (1972).
- 7.112. *Levenson M. D.*, IEEE J. Quant. Electron. QE 10, 110 (1974).
- 7.113. *Levenson M. D., Bloembergen N.*, Phys. Rev., B10, 4447 (1974); J. Chem. Phys., 60, 1323 (1974).
- 7.114. *Ахманов С. А., Дмитриев В. Г., Ковригин А. И., Коротеев Н. И., Тункин В. Г., Холодных А. И.*, Письма в ЖЭТФ, 15, 600 (1972).
- 7.114а. *Ахманов С. А., Коротеев Н. И., Холодных А. И.*, J. Raman Spectrosc., 2, 239 (1974).
- 7.115. *Flytzanis C.*, Phys. Rev., B6, 1264 (1972).
- 7.116. *Regnier P. R., Taran J. P.-E.*, Appl. Phys. Letters, 23, 240 (1973).
- 7.117. *Kroll N. M., Ron A., Rostoker N.*, Phys. Rev. Letters, 13, 83 (1964); *Comisar G. C.*, Phys. Rev., 141, 200 (1966).
- 7.118. *Cohen B. I., Kaufman A. N., Watson K. M.*, Phys. Rev. Letters, 29, 581 (1973).
- 7.119. *McLaren R. A., Stoicheff B. P.*, Appl. Phys. Letters, 16, 140 (1970).
- 7.120. *Dumartin S., Oksengorn B., Vodar B.*, Compt. Rend. Acad. Sci., 261, 3767 (1965).
- 7.121. *Alfano R. R., Shapiro S. L.*, Chem. Phys. Letters, 8, 43 (1971).
- 7.122. *Стрижецкий В. Л., Обуховский В. В., Понат Г. Э.*, ЖЭТФ, 61, 537 (1971).
- 7.123. *Stolen R. H., Ippen E. P., Tynes A. R.*, Appl. Phys. Letters, 20, 62 (1972); *Stolen R. H., Ippen E. P.*, Appl. Phys. Letters, 22, 276 (1973).
- 7.124. *Бобович Я. С., Борткевич А. В.*, УФН, 103, 3 (1971).
- 7.125. *Sorokin P. P., Shiren N. S., Lankard J. R., Hammond E. C., Kazuyaka T. G.*, Appl. Phys. Letters, 10, 44 (1967).
- 7.126. *Rokni M., Yatsiv S.*, Phys. Letters, A24, 277 (1967); IEEE J. Quant. Electron., QE3, 329 (1967).
- 7.127. *Yatsiv S., Rokni M., Barak S.*, IEEE J. Quant. Electron. QE4, 900 (1968).
- 7.128. *Barak S., Rokni M., Yatsiv S.*, IEEE J. Quantum Electron., QE5, 448 (1969).
- 7.129. *Barak S., Yatsiv S.*, Phys. Rev., A3, 382 (1971).
- 7.130. *Sorokin P. P., Wynne J. J., Lankard J. R.*, Appl. Phys. Letters, 22, 342 (1973).
- 7.131. *Hodgson R. T., Sorokin P. P., Wynne J. J.*, Phys. Rev. Letters, 32, 343 (1974).
- 7.132. *Hadacher G., Maier M.*, VIII Intern. Quant. Electron. Conf., San Francisco (1974), post-deadline paper Q. 7.
- 7.133. *Shen Y. R., Shaham Y. J.*, Phys. Rev., 163, 224 (1967).
- 7.134. *Yariv A.*, Quantum Electronics, John Wiley, Inc., New York, 1967.

Дополнительная литература

Proceedings of the Third International Conference on Light Scattering in Solids, Campinas, Brazil, 1975 (Flammarion, Paris, 1976).

- Anastassakis E., Bilz H., Cardona M., Grünberg P., Zinn W.*, Acoustic and Optical One-Phonon Density of States in Antiferromagnetic GdS.
- Bendow B., Tsay Y. P., Mitra S. S.*, Statistical Interpretation of Raman Spectra of Amorphous Solids.
- Buchner S., Burstein E., Pinczuk A.*, Allowed, Field-Induced and Wave Vector-Dependent Resonance Raman Scattering at the E_1 Gap of InAs.
- Cerdeira F.*, Raman Scattering by Coupled Electron-Phonon Excitations in Heavily Doped Silicon.
- Chen Y. J., Chen W. P., Burstein E., Mills D. L.*, Inelastic Light Scattering Using Surface Electromagnetic Waves.
- Compaan A., Genack A., Washington M., Cummins H. Z.*, Experimental Tests of the Quadrupole-Dipole Raman Scattering Tensor in Cu_2O .
- Compaan A., Macdonald J. R.*, Resonance Raman Study of Ion-Implantation Produced Damage in Cu_2O .
- Dejongo A. P., Tauc J.*, Raman Scattering in Amorphous Systems.
- Doehler J., Colwell P. J., Solin S. A.*, Raman Studies of the Semiconductor to Metal Transition in Ge(As).
- Falicov L. M.*, Resonant Raman Scattering.
- Favrot G., Aggarwal R. L., Lax B.*, Stimulated Spin-Flip Raman Scattering in InSb at Magnetic Fields up to 180 KOe.
- Galeener F. L.*, Second Order Vibrational Spectra of Disordered Solids.
- Genack A. Z., Cummins H. Z., Washington M. A., Compaan A.*, Symmetry-Forbidden Resonant Raman Scattering from polar phonons in Cu_2O .
- Go S., Bilz H., Cardona M.*, Bond Polarizabilities and Energy Bands of Covariant Semiconductors.
- Hirlimann G., Beserman R., Balkanski M., Chevalier J.*, Raman Study of One and Two Phonons Coupling in Mixed $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$.
- Jain K. P., Balkanski M.*, Theory of Raman Scattering Line-Shapes in Semiconductors: Interference Effects.
- Jain K., Klein M. V.*, Valley-Orbit Raman Scattering from Bound and Delocalized Electrons in n -Si.
- Jouanne M., Beserman R., Balkanski M.*, Electron-Phonon Interaction in Heavily Doped Silicon.
- Keller O.*, Theory of Brillouin Scattering.
- Kiefer W., McCombe B. D., Richter W., Schmidt R. L., Cardona M.*, Second Order Raman Scattering in Zincblende-Type Semiconductors.
- Lin-Chung P. J., Ngai K. L.*, Intervalley Phonon Raman Scattering in Many-Valley Semiconductors.
- Muzart J., Lluésma E. G., Argüello C. A., Leite R. C. C.*, Photon Induced Resonant Raman Scattering in CdS.
- Onari S., Anastassakis E., Cardona M.*, Resonant Raman Scattering in Mg_2Si and Mg_2Ge .

- Parsons B. J., Clark C. D.*, Laser Raman Spectroscopy of Diamond at High Pressures.
- Petroff Y., Carillon C., Shen Y. R.*, Some Aspects of Resonant Raman Scattering and Luminescence in Cu_2O .
- Pine A. S., Dresselhaus G.*, Lineshape Asymmetries in Light Scattering from Opaque Materials.
- Rahn L. A., Colwell P. J., Choyke W. J.*, Raman Scattering from Ion-Implanted Silicon Carbide.
- Reydellet J., Besson J. M.*, Resonant Raman Scattering on Single Phonon Modes of GaSe.
- Richter W., Zeyher R., Cardona M.*, Resonant Raman Scattering under Uniaxial Stress: $E_1 - E_1 + \Delta_1$ Gaps.
- Romestain R., Geschwind S., Devlin G. E.*, Determination of Spin-Flip Raman Scattering Cross Section from the Faraday Rotation.
- Sandercok J. R.*, A High Resolution, High, Contrast Interferometer, and Its Application to Brillouin Scattering from Magnetic Systems.
- Shah J., Mattos J. C.*, Raman Scattering from Photoexcited Non-Equilibrium Excitations in Semiconductors.
- Solin S. A., Gorman M., Doehler J.*, Uniaxial Stress Dependence of the Electronic Raman Spectra of Ge(As).
- Solin S. A., Nemanich R. J., Lucovsky G.*, Vibrational Modes of Amorphous $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{GeS}_2$ and $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{GeSe}_2$.
- Tekippe V. J., Silberstein R. P., Schmutz L. E., Dresselhaus M. S., Aggarwal R. L.*, Inelastic Light Scattering in Magnetic Semiconductors
- Tsay Y. F., Bendow B., Mitra S. S.*, Theory of Brillouin Effect: Calculation of Photoelastic Constants of Diamond and Zinblende Semiconductors.
- Tsu R., Esaki L.*, Raman Scattering for LO Phonons via Quantum States.
- Tsu R., Rutz R.*, Raman Scattering in AlN Single Crystals.
- Tubino R., Birman J. L.*, Raman Intensities in Covalent Crystals: The Two Phonon Raman Spectrum of Diamond.
- Ushioda S., Prieur J. Y.*, Raman Scattering from Surface Polaritons.
- Washington M. A., Genack A. Z., Cummins H. Z., Compaan A.*, First Order Resonant Raman Scattering in the Excited Yellow Exciton Series of Cu_2O .
- Winterling G.*, Very Low Frequency Raman Scattering From Glasses.
- Wright G. B., Temkin H.*, Electronic Raman Scattering from Shallow Acceptors.
- Yu P. Y., Amer N. M., Petroff Y., Shen Y. R.*, Resonant Raman Scattering in SbSI near the Absorption Edge.
- Zeyher R.*, Calculation of Effective Electron-Two Phonon Deformation Potentials in Semiconductors.
- Zigone M., Beserman R.*, Pressure Dependence of Impurity Induced Vibrational Modes in II—VI Compounds.
- Ando K., Hamaguchi C.*, Resonant Brillouin Scattering by Amplified Phonons in CdS. Phys. Rev., **10**, 3876 (1975).
- Bechstedt F., Enderlein R., Peuker K.*, Theory of Inter-Valence-band Electronic Raman Scattering in Cubic Semiconductors without and with an External Electric Field, Phys., Stat. Sol., (b), **68**, 43 (1975).
- Benz G., Conradt R.*, Anti-Stokes Light Scattering by a Band-to-Band Transition in GaSb. Phys. Rev. Lett., **34**, 1551 (1975).
- Berkowicz R., Kietis B. P.*, Multiple Brillouin Scattering from Intense Acoustic Monochromatic Flux in CdS. Phys. Stat. Sol. (a), **29**, 451 (1975).
- Braun W., Lannin J. S.*, Densities of Valence States and Raman Scattering in Amorphous CuGaSe_2 , в книге Proc. 12th Intern. Conf. Physics of Semiconductors, Stuttgart (1974), p. 1308.
- Ганцевич С. В., Катилос Р., Устинов Н. Г.*, Рассеяние света, контролируемое столкновениями в многодоменном полупроводнике. ФТТ, **16**, 1114 (1974).

- Jouanne M., Beserman R., Ipatova I., Subashiev A.*, Electron-Phonon Coupling in Highly Doped *n*-Type Silicon. *Solid State Commun.*, **16**, 1047 (1975).
- Keezer R. C., Lucovsky G., Martin R. N.*, Infrared Studies of the Ring-Chain Concentration in Amorphous S and Se. *Bull. Am. Phys. Soc.*, **11**, 20, 323 (1975).
- Keller O.*, Brillouin — Scattering Cross Section of Off-Axis Phonons in CdS. *Phys. Rev.*, **11**, 5059 (1975).
- Krauzman M., Pick R. M., Poulet H., Hamel G., Prevot B.*, Raman Detection of One-Phonon-Two-Phonon Interactions in CuCl. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 528 (1974).
- Левинсон И. Б., Рашба Е. И.*, Пороговые явления и связанные состояния в поляронной проблеме. *УФН*, **111**, 683 (1973).
- Левинсон И. Б., Рашба Е. И.*, Нелинейное поляризационное взаимодействие электронов с коротковолновыми фононами. *Письма в ЖЭТФ*, **20**, 27 (1974).
- Morhange J. F., Beserman R., Balkanski M.*, Raman Study of the Vibrational Properties of Implanted Silicon. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **23**, 383 (1974).
- Murase K., Katayama S., Ando Y., Kawamura H.*, Observation of a Coupled Phonon-Damped-Plasmon Mode in *n*-GaAs by Raman Scattering. *Phys. Rev. Lett.*, **33**, 1481 (1974).
- Nakashima S.*, Raman Study of Polytypism in Vapor-Grown PbI₂. *Solid State Commun.*, **16**, 1059 (1975).
- Nakashima S., Kojima H.*, Raman Scattering from Plasmon-LO Phonon Coupled Modes in ZnTe. *Solid State Commun.*, **15**, 1699 (1974).
- Papatheodorou G. N., Solin S. A.*, Vibrational Modes of Vitreous As₂O₃. *Solid State Commun.*, **16**, 5 (1975).
- David Peat F.* Anisotropic Electron-Phonon Coupling. *Phys. Rev.*, **B3**, 3149 (1971).
- Рашба Е. И.*, Теория связанных состояний фононов с примесными центрами и экситонами. *Письма в ЖЭТФ*, **15**, 577 (1972).
- Razzetti C., Fontana M. P.*, Resonant Raman Scattering in Amorphous As₂S₃. *Phys. Stat. Sol.* (в печати).
- Renucci J. B., Tyte R. N., Cardona M.*, Resonant Raman Scattering in Silicon. *Phys. Rev.*, **16**, 3885 (1975).
- Reydelle J., Besson J. M.*, Double Resonance in Raman Scattering of Single Phonon Modes of GaSe. *Solid State Commun.*, **17**, 23 (1975).
- Richter W., Ploog K.*, Raman Active Phonons in α -Boron. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **68**, 201 (1975).
- Scheuermann W.*, Electronic Raman Scattering by Germanium *p*-Acceptors and Luminescence in GaAs. *J. Raman Spectrosc.* **3**, 101 (1975).
- Стрижевский В. Л., Яшкур Ю. Н.*, The theory of Raman Scattering by Surface Polaritons. *Phys. Stat. Sol.*, (b), **69**, 175 (1975).
- Стрижевский В. Л., Яшкур Ю. Н., Ponat H. E.*, The Influence of Polariton *Richter W., Ploog K.*, Raman Active Phonons in α -Boron. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **69**, 673 (1975).
- Strom V., Hendrickson J. R., Wagner R. J., Taylor P. C.*, Disorder-Induced Far Infrared Absorption in Amorphous Materials. *Solid State Commun.*, **15**, 1871 (1974).
- Tanaka M., Yamada M., Hamaguchi C.*, Brillouin Scattering in GaSe. *J. Phys. Soc. Japan*, **38**, 1708 (1975).
- Tronc P., Bensoussan M., Brenac A., Errandonea G., Sebenne C.*, Optical Absorption Edge and Raman Scattering in Ge_xSe_{1-x} Glasses for $1/2 > x > 1/3$ (в печати).
- Tsu R., Kawamura H., Esaki L.*, Raman Scattering in the Depletion Region of GaAs. *Solid State Commun.*, **15**, 321 (1974).
- Tubino R., Piseri L.*, A Bond-Polarizability Approach. *Phys. Rev.*, **11**, 5145 (1975).

Turtelli R. S., de Castro A. R. B., Leite R. C., Single Particle Scattering from Hot Electrons in GaAs. Solid State Commun., 16, 969 (1975).

Земский В. И., Ивченко Е. Л., Мирлик Д. Н., Решина И. И., Dispersion of Plasmon-Phonon Modes in Semiconductors: Raman Scattering and Infrared Spectra. Solid State Commun., 16, 221 (1975).

ЛИТЕРАТУРА, ДОБАВЛЕННАЯ ПРИ ПЕРЕВОДЕ

К ГЛ. 1.2

Агранович В. М., Лескова Т. А.

К теории комбинационного рассеяния света на поверхностных поляритонах, ФТТ, 17, 1367 (1975).

Агранович В. М., Лескова Т. А.

Вопросы теории рассеяния света на поверхностных поляритонах и эффект компенсации, ФТТ, 19, 804 (1977).

Артамонов В. В., Бережинский Л. И., Валах М. Я., Круликовский Б. К., Ли-сица М. П.

Колебательные спектры кристаллов SbI_3 и BiI_3 , ФТТ, 17, 3621 (1975).

Артамонов В. В., Бережинский Л. И., Валах М. Я., Горбань И. С., Луговой В. И., Тычина И. И.

Резонансное взаимодействие колебательных состояний дифосфидов цинка и кадмия, ФТТ, 18, 1418 (1976).

Ахманов С. А., Коротеев Н. И., Орлов Р. Ю., Шумай И. Л.

Активная спектроскопия комбинационного рассеяния света в непрерывном режиме; возможность спектроскопии сверхвысокого разрешения комбинационных переходов, Письма в ЖЭТФ, 23, 276 (1976).

Ахманов С. А., Бункин А. Ф., Иванов С. Г., Коротеев Н. И.

Когерентная эллисометрия комбинационного рассеяния света. Письма в ЖЭТФ, 25, 444 (1977).

Васько Ф. И.

Неравновесные оптические фононы, генерируемые в поле лазерного излучения, ФТТ, 19, 3279 (1977).

Байрамов Б. Х., Хашхожев З. М.

Исследование ангармонизма колебаний решетки кристаллов CdS с помощью рассеяния света, ФТТ, 17, 1358 (1975).

Байрамов Б. Х., Предтеченский Б. С., Старостина М. С., Хашхожев З. М.

Рассеяние света Γ_{15} -фононами и электрооптический эффект в кристаллах Cu_2O , ФТТ, 17, 2030 (1975).

Бапгизманский В. В., Новак И. И.

Наблюдение асимметричного уширения сдвига фононных линий в $GaAs$ методом комбинационного рассеяния света в отражении, ФТТ, 17, 3102 (1975).

Виноградов Е. А., Водопьянов Л. К.

Силы осцилляторов в смешанных кристаллах полупроводниковых соединений A^2B^6 , ФТТ, 17, 3161 (1975).

- Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Тычина И. И.*
Комбинационное рассеяние в кристаллах, $ZnGeP_2$, ФТТ, 17, 2631 (1975).
- Горбань И. С., Луговой В. И.*
Комбинационное рассеяние в кристаллах $8H-SiC$, ФТТ, 17, 2113 (1975).
- Горбань И. С., Горыня В. А., Луговой В. И., Тычина И. И., Ткачук И. Ю.*
Комбинационное рассеяние в $CdSiP_2$, ФТТ, 18, 1777 (1976).
- Григорьева В. С., Марков Ю. Ф., Рыбакова Т. В.*
Комбинационное рассеяние в монокристаллах $ZnGeP_2$, ФТТ, 17, 1993 (1975).
- Ивченко Е. Л., Ланг И. Г., Павлов С. Т.*
Теория резонансного вторичного свечения в полупроводниках, ФТТ, 19, 2751 (1977).
- Левинсон И. Б., Максимов И. Л.*
Пороговые явления при комбинационном рассеянии света на поляритонах, Письма в ЖЭТФ, 23, 3 (1976).
- Лескова П. А., Маврин Б. Н., Стерин Х. Е.*
Ширина линии поляритона в K -пространстве; ангармоничность и диэлектрическая проницаемость кристалла GaP , ФТТ, 18, 3653 (1976).
- Маврин Б. Н., Стерин Х. Е., Гасанлы Н. М., Халафов З. Д., Салаев Э. Ю., Аллахвердиев К. Р., Сардарлы Р. М.*
Оптические фононы в слоистых кристаллах $TlGaS_2$, $\beta-TlInS_2$, $TlGaSe_2$, ФТТ, 19, 2960 (1977).
- Марков Ю. Ф., Громова Т. М., Рудь Ю. В.*
Спектры комбинационного рассеяния монокристаллов $ZnSiAs_2$, ФТТ, 17, 1226 (1975).
- Мирлин Д. Н., Решина И. И.*
Спектр комбинационного рассеяния света в металлической и полупроводниковых фазах V_2O_5 , ФТТ, 19, 201 (1977).
- Митягин Ю. А., Плотниченко В. Г., Водопьянов Л. К., Буденная Л. Д.*
Длинноволновые оптические фононы в системе твердых растворов $CdTe_{1-x}S_x$, ФТТ, 19, 3099 (1977).
- Плотниченко В. Г., Голубев Л. В., Водопьянов Л. К.*
Спектры комбинационного рассеяния света в кристаллах $CdTe_{1-x}Se_x$, ФТТ, 19, 2703 (1977).
- Плотниченко В. Г., Митягин Ю. А., Водопьянов Л. К.*
Исследование фундаментальных колебаний в $CdSe$ методами комбинационного рассеяния света, ФТТ, 19, 2706 (1977).
- Стефанович В. А., Сливка В. Ю., Ворошилов Ю. В., Жданкин А. П., Головей М. И., Роман И. Ю.*
Комбинационное рассеяние и длинноволновые ИК спектры кристаллов Tl_3AsS_4 , ФТТ, 17, 3643 (1975).

- Bendow B. P.*, Multiphonon Raman Scattering in Semiconducting Crystals. Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. ed. Agranovich V. M., Birman J. L., «Наука», М., 1976, p. 328.
- Buchner S., Ching L. Y., Burstein E.*, Raman Scattering at the (111) and (111) Surfaces of *n*- and *p*-InAs. Phys. Rev., **B14**, 4459 (1976).
- Kiefer W., Richter W., Cardona M.*, Second Order Raman Scattering in InSb. Phys. Rev., **B12**, 2346 (1975).
- Lannin J. S., Calleja J. M., Cardona M.*, Second-order Raman Scattering in the Group Vb Semimetals: Bi, Sb, and As. Phys. Rev., **B12**, 585 (1975).
- Mills D. L., Chen Y. J., Burnstein E.*, The Scattering of Light from Surface Polaritons: Line Intensities and Line Shapes. Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975, ed. Agranovich V. M., Birman J. L., «Наука», М., 1976, p. 426.
- Mills D. L., Chen Y. J., Burnstein E.*, Raman Scattering of Light by Polaritons in Thin Films; Surface Polaritons and Size Effects. Phys. Rev., **B13**, 4419 (1976).
- Овандер Л. Н., Заворотнев Ю. Д.*, Theory of Light Scattering from Light in Molecular Crystals. Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975, ed. Agranovich V. M., Birman J. L., «Наука», М., 1976, p. 284.
- Weinstein B. A., Piermarini G. J.*, Raman Scattering and Phonon Dispersion in Si and GaP at Very High Pressure. Phys. Rev., **B12**, 1172 (1975).

К ГЛ. 3

Абумаликов А. А., Клочихин А. А.

Двойной резонанс в двухфононном комбинационном рассеянии на LO-фононах, ФТТ, **18**, 1765 (1976).

Абумаликов А. А., Клочихин А. А., Шабельский Ю. М.

Размерный резонанс в комбинационном рассеянии света, Письма в ЖЭТФ, **23**, 444 (1976).

Буляница Д. С., Клочихин А. А.

Однофононное резонансное разрешенное и запрещенное рассеяние света, ФТТ, **18**, 458 (1976).

Власов Г. К., Бродин М. С., Крицкий А. В., Купченко Ю. А., Коленков Г. С.

Антистоксово резонансное комбинационное рассеяние света экситонами в кристалле CdS, ЖЭТФ, **71**, 310 (1976).

Клочихин А. А., Плюхин А. Г.

Резонансное комбинационное рассеяние света в области основного состояния экситона, Письма в ЖЭТФ, **21**, 267 (1975).

Клочихин А. А., Плюхин А. Г., Суслина Л. Г., Шадрин Е. Б.

Резонансное комбинационное рассеяние света на продольных оптических фононах в смешанных кристаллах, ФТТ, **18**, 1909 (1976).

Клочихин А. А., Пермогоров С. А., Резницкий А. Н.

Размерный резонанс и запрещенное рассеяние света первого порядка на LO-фононах, ФТТ, **18**, 2339 (1976).

Клочихин А. А., Пермогоров С. А., Резницкий А. Н.

Многофононные процессы в резонансном рассеянии и экситонной люминисценции кристаллов, ЖЭТФ, **71**, 2230 (1976).

Ланг И. Г., Павлов С. Т., Яшин Г. Ю.

Многофононный каскадный процесс и полоса вторичного излучения в полярных полупроводниках, Письма в ЖЭТФ, 26, 429 (1977).

Мельник Н. Н., Виноградов Е. А.

Резонансное комбинационное рассеяние света в селениде цинка, ФТТ, 18, 3529 (1975).

Bechstedt F., Henneberger F., Two-photon Resonance Raman Scattering by Excitons via an Intermediate Excitonic Molecule (I). Phys. Stat. Sol. (b), 81, 211 (1977).

Birman J. L., Symmetry Effects in Resonance Scattering. Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975, ed. Agranovich V. M., Birman J. L. «Nauka», M., 1976, p. 517.

Briggs R. J., Ramdas A. K., Piezospectroscopic Study of the Raman Spectrum of Cadmium Sulfide. Phys. Rev., B13, 5518 (1976).

Calleja J. M., Cardona M., Resonant Raman Scattering in ZnO. Phys. Rev. B16, 3753 (1977).

Eisenberger P., Platzman P. M., Winick H., Resonant X-Ray Raman Scattering Studies Using Synchrotron Radiation. Phys. Rev., B13, 2377 (1976).

Enderlein R., Peuker K., Resonance Raman Scattering in a Strong Electric Field. Phys. Stat. Sol., B78, 711 (1976).

Frota-Pessoa S., Luzzi R., Resonant Raman Scattering by LO Phonons in the Presence of a Static Magnetic Field. Phys. Rev., B13, 5420 (1976).

Genack A. Z., Gummins H. Z., Washington M. A., Compaan A., Quadrupole-dipole Raman Scattering at the 1S Yellow Exciton in Cu₂O. Phys. Rev., B12, 2478 (1975).

Hizhnjakov V., Tehver I., On the Theory of Hot Luminescence and Resonant Raman Effect of Impurity Centres. Phys. Stat. Sol. (b), 82, K89 (1977).

Kotani A., Toyozawa Y., Resonant Light Scattering and Luminescence in Weakly Coupled Localized Electron-phonon System. J. Phys. Soc. Jap., 41, 1699 (1976).

Manuel P., Sai-Halasz G. A., Chang Chin-An-Chang L. L., Esaki L., Resonant Raman Scattering in a Semiconductor Superlattice. Phys. Rev. Lett., 37, 1701 (1976).

Masumoto Y., Temperature — Dependent Polarization of Resonance Raman Scattering in CdS. Solid State Commun., 20, 851 (1976).

Martin T. P., Merlin R., Huffman D. R., Cardona M., Resonant two Magnon Raman Scattering in α -Fe₂O₃. Solid State Comm., 22, 565 (1977).

Onari S., Cardona M., Resonant Raman Scattering in the II—IV Semiconductors Mg₂Si, Mg₂Ge and Mg₂Sn. Phys. Rev., B14, 3520 (1976).

Planel R., Nawrocki M., Benoit a la Guillaume C., Optical Orientation of Excitonic Polaritons and Resonant Faraday Effect in CdSe. Nuovo Cimento, 39B, Ser 2, 519 (1977).

Пермогоров С. А., Резницкий А. А., Wave-Vector Conservation in the First Order Resonant Raman Scattering. Solid State Commun., 18, 781 (1976).

Пермогоров С. А., Травников В. В., Resonant Scattering of Exciton-Polaritons in CdS Samples. Phys. Stat. Sol. (b), 78, 389 (1976).

Рашба Е. И., Зимин А. Б., Light Absorption and Raman Scattering by Phonons Bound to Impurity Centers. Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975, ed. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 530.

Ребане К. К., Техвер И. Ю., Хижняков В. В., Theory of Resonant Secondary Radiation: Scattering, Luminescence, Hot Luminescence. Proceedings of the

- First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. ed. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 467.
- Reydellet J., Balkanski M., Besson J. M., Multiple-Phonon Resonant Raman Scattering Processes in GaSe. J. Phys. Lett., 37, L 219 (1976).
- Shen Y. R., Resonant Raman Scattering Near Excitonic Transitions. Proceedings of the First Soviet-American Symposium, Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. ed. Agranovich V. M., Birman I. L., «Nauka», M., 1976, p. 487.
- Trommer R., Cardona M., Resonant Raman Scattering by ITO Phonons and the Ordering of Conduction Band Minima in GaAs. Solid State Comm., 21, 153 (1977).
- Washington M. A., Genack A. Z., Cummins H. Z., Bruce R. H., Compaan A., Forman R. A., Spectroscopy of Excited Yellow Exciton States in Cu₂O by Forbidden Resonant Raman Scattering. Phys. Rev., B15, 2145 (1977).
- Yu P. Y., Amer N., Shen Y. R., Petroff Y., Resonant Raman Study of Trigonal Se. Phys. Rev. B14, 644 (1976).

К ГЛ. 4

Андреев Д. А., Ипатов И. П., Субашиев А. В.

Длинноволновые колебания решетки в вырожденных гомеоплярных полупроводниках в квантующем магнитном поле, ФТТ, 17, 3022 (1976).

Андреев Д. А., Ипатов И. П., Субашиев А. В.

Фононный нулевой звук в вырожденном германии в квантующем магнитном поле, ЖЭТФ 70, 1412 (1976).

Артамонов А. А., Валах М. Я., Лисица М. П., Мигаль В. Н.

Особенности локальных колебаний примеси Mg в кристаллах ZnSe, ФТТ, 18, 789 (1976).

Байрамов Б. Х.

Рассеяние света связанными плазмон-фононными колебаниями в *p*-GaP и время жизни оптических фононов с $k = 0$ в изолирующем GaP, ФТТ, 19, 455 (1977).

Власов Г. К.

Комбинационное рассеяние света на уровнях Ландау в полупроводниках в дальней инфракрасной области, ФТТ, 17, 3385 (1975).

Земский В. И., Ивченко Е. Л., Мирлин Д. Н., Решина И. И.

Пространственная дисперсия и затухание плазмон-фононных колебаний в полупроводниках, ФТТ, 17, 227 (1975).

Иванов М. А., Пинкевич И. П.

Резонансные явления в комбинационном рассеянии света квазилокальными колебаниями, ФТТ, 17, 1035 (1975).

Ивченко Е. Л., Мирлин Д. Н., Решина И. И.

Пространственная дисперсия LO-фонона в *n*-InAs, (спектры комбинационного рассеяния), ФТТ, 17, 2282 (1975).

Ипатов И. П., Субашиев А. В.

Влияние свободных носителей на комбинационное рассеяние света в полупроводниках со сложной зонной структурой, ФТТ, 18, 2145 (1976).

Натадзе А. Л., Певницкий И. В., Рыскин А. Я., Хилько Г. И.

Комбинационное рассеяние света в кристаллах сульфида цинка, активированных марганцем, железом, кобальтом и никелем, ФТТ, 18, 1933 (1976).

Рашба Э. И.

Оптические спектры фононов, связанных с примесными центрами, ЖЭТФ, 71, 319 (1976).

Багаев В. С., Замковец Н. В., Сибельдин Н. Н., Investigation of Exciton Condensation in Germanium by Light Scattering Method. Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 175.

Chandrasekhar M., Cardona M., Kane E. O., Intraband Raman Scattering by Free Carriers in Heavily Doped *n*-Si, Phys. Rev., B16, 3579 (1977).

Chase L. L., Hayes W., Ryan J. F., Raman Studies of the Zn Acceptor in GaP. J. Phys. C., 10, 2957 (1977).

Doehler J., Raman Scattering from Electronic Excitations in Ge. Phys. Rev. B12, 2917 (1975).

Giehler M., Jahne E., Effect of Damping on the Plasmon-Phonon Coupling in CdS and GaP, Phys. Stat. Sol. (b), 503, 73 (1976).

Инарова И. П., Субашуев А. В., Raman Scattering in Metals and Heavily Doped Semiconductors. Proceedings of the First Scattering in Solids, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 248.

Jain K., Lai Sh., Klein M. V., Electronic Raman Scattering and the Metal-Insulator Transition in Doped Silicon, Phys. Rev., B13, 5448 (1976).

Klein M. V., Electronic Raman Scattering. Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 558.

Lin-Chung P. I., Ngai K. L., Intervalley Phonon Raman Scattering in Many-Valley Semiconductors. Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 158.

Лозовик Ю. Е., Нишанов В. Н., Ядсон В. И., Raman Scattering by Local Plasmons and Electron-Hole Drops, Proceeding of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 237.

Pinczuk A., Abstreiter G., Trommer R., Cardona M., Raman Scattering by Wave Vector Dependent Coupled Plasmon-Lo Phonons of *n*-GaAs. Solid State Comm., 21, 959 (1977).

Romestain R., Geschwind S., Devlin G. E., Measurement of Spin-Flip Raman Scattering Cross Section and Exchange Effects for Donors in CdS by Faraday Rotation, Phys. Rev. Lett., 35, 803 (1975).

Scott J. F., Hollis R. L., Nakashima S., Kojima H., Hattori T., Spin-flip Light Scattering from Phosphorous Acceptors in Zinc Telluride. Solid State Comm., 20, 112 (1976).

Стрижевский В. Л., Кисленко В. Л., Маршевский Ф. Н., Яшкир Ю. Н.

Some Features of Light Raman Scattering by Bulk Polaritons. Proceeding of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 541.

Vasconcellos A. R., Luzzi R., Inelastic Scattering of Light from Magnetoplasma Excitations in Solids, Phys. Rev., B14, 3532 (1976).

- Vasconcellos A. R., Turtelli R. S., de Castro A. R. B.*, Raman Scattering from Optically Pumped Electron-Hole Plasma in Insulating GaAs. *Solid State Comm.*, **22**, 97 (1977).
- Wolff P. A., Ramos I. G., Yuen S.*, Theory of Spin-Flip Line Shape in CdS. *Proceeding of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids*, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 574.
- Worlock J. M.*, Experiments on Light Scattering from Electron-Hole Drops in Germanium. *Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids*, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 195.
- Земский В. И., Ивченко Е. А., Мирлин Д. Н., Решина И. И.*, Dispersion and Damping of Plasmon-Phonon Modes in Semiconductors. *Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids*, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 413.

К ГЛ. 5

- Bermejo D., Cardona M., Brodsky M. H.*, Resonant Raman Scattering in Amorphous Silicon. *Amorphous and Liquid Semiconductors. Proceedings of the Seventh International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh, June 1977, ed. by W. E. Speak, University of Edinburgh, 1977, p. 120.
- Bhar P. K., Bhatia K. L.*, Far Infrared Transmission and Raman Scattering in Pb-As-S Semiconducting Glasses. *Solid State Comm.*, **22**, 789 (1977).
- Brodsky M. H., Cardona M., Cuomo J. J.*, Infrared and Raman Spectra of the Silicon-Hydrogen Bonds in Amorphous Silicon Prepared by Glow Discharge and Sputtering. *Phys. Rev.*, **B16**, 3558 (1977).
- Kumagi N., Shirafuji J., Inushi Y.*, Raman and Infrared Studies of Ge-Se Glasses. *J. Phys. Soc. Jap.*, **42**, 1262 (1977).
- Lannin J. S.*, Raman Scattering in Amorphous C, MoS₂ and GaSe. *Amorphous and Liquid Semiconductors. Proceedings of the Seventh International Conference on Amorphous and Liquid Semiconductors*, Edinburgh, June 1977, ed. by W. E. Spear, University of Edinburgh, 1977, p. 110.
- Lannin J. S.*, Raman Scattering Properties of Amorphous As and Sb. *Phys. Rev.*, **B15**, 3863 (1977).
- Nemanich R. J., Gorman M., Solin S. A.*, Raman-Brillouin Scattering Determination of the Structural Correlation Range in GeS₂ Glass. *Solid State Comm.*, **21**, 277 (1977).
- Solin S. A., Papatheodorou G. N.*, Irreversible Thermostructural Transformations in Amorphous As₂S₃ Films: a Light Scattering Study. *Phys. Rev.*, **B15**, 2084 (1977).

К ГЛ. 6

- Biegelsen D. K.*, Frequency Dependence of the Photoelastic Coefficient of Silicon. *Phys. Rev.*, **B12**, 2427 (1975).
- Ганцевич С. В., Гуревич В. Л., Казан В. Д., Кагилос Р.*, Light Scattering as a Method of Studying the Transformation of Incoherent Phonon Flux into a Coherent Acoustical Signal. *Proceedings of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids*, Moscow, 1975. ed. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», M., 1976, p. 352.
- Keller O.*, Theory of Brillouin Scattering in Anisotropic, Piezoelectric Semiconductors. *Phys. Rev.*, **B13**, 4612 (1976).

- Ulbrich R. G., Weisbuch C.*, Resonant Brillouin Scattering of Excitonic Polaritons in Gallium Arsenide. Phys. Rev. Lett., 38, 865 (1977).
Winterling G., Koteles E. S., Cardona M., Observation of Forbidden Brillouin Scattering Near and Exciton Resonance. Phys. Rev. Lett., 39, 1286 (1977).

К ГЛ. 7

Алиев М. Р., Козлов Д. Н., Смирнов В. В.

Когерентная спектроскопия комбинационного рассеяния высокого разрешения, Письма в ЖЭТФ, 26, 31 (1977).

Бакланов Е. В., Бетеров И. М., Дубецкий Б. Я., Чеботаев В. П.

Нелинейные эффекты в линии резонансного ВКР в газе в поле стоячей волны, Письма в ЖЭТФ, 22, 289 (1975).

Баклушина М. И., Зельдович Б. Я., Мельников Н. А., Пилипецкий Н. Ф., Райзер Ю. П., Сударкин А. Н., Шкунов В. В.

Эволюция изменений рефракционных свойств, вызванных вынужденным комбинационным рассеянием света, ЖЭТФ, 73, 831 (1977).

Венкин Г. В., Крочик Г. М., Кулюк Л. Л., Малеев Д. И., Хронополо Ю. Г.

Влияние параметрических процессов на генерацию стоксовых компонент ВКР при бигармонической накачке, Письма в ЖЭТФ, 21, 235 (1975).

Газенгель Ж., Кудрявцева А. Д., Ривуа Ж., Соколовская А. И.

ВКР и самофокусировка света в веществах с разным эффективным сечением комбинационного рассеяния света, ЖЭТФ, 71, 1748 (1976).

Джотян Г. П., Дьяков Ю. Е., Зубарев И. Г., Миронов А. Б., Михайлов С. И.

Усиление при ВКР немонохроматической накачки, ЖЭТФ, 73, 822 (1977).

Ильинский Ю. А., Таранухин В. Д.

Активная спектроскопия гиперкомбинационного рассеяния света, ЖЭТФ, 69, 833 (1975).

Кравцов Н. В., Наумкин Н. И.

Некоторые особенности вынужденного комбинационного излучения в случае «длинной» ВКР — активной среды, ФТТ, 17, 3383 (1975).

Кравцов Н. В., Наумкин Н. И.

«Быстрое» изменение поляризуемости при возбуждении ВКР в водороде, Письма в ЖЭТФ, 21, 551 (1975).

Королев Ф. А., Одинцов В. И.

Вынужденное рассеяние при возбуждении излучением с широким спектром, Письма в ЖЭТФ, 22, 68 (1975).

Королев Ф. А., Вохнин О. М., Одинцов В. И.

Параметрическое возбуждение стоксовых волн при ВКР с пространственно-неоднородной накачкой, Письма в ЖЭТФ, 26, 736 (1977).

Летохов В. С.

Проблемы лазерной спектроскопии, УФН, 118, 199 (1976).

Лихолит Н. И., Стрижевский В. Л., Яшкир Ю. Н.

Вынужденное комбинационное рассеяние света на поверхностных поляритонах, Письма в ЖЭТФ, 25, 269 (1977).

Луговой В. Н., Прохоров А. М.

К теории вынужденного комбинационного рассеяния в фокусированных световых пучках, *ЖЭТФ*, **69**, 84 (1975).

Луговой В. Н.

О вынужденном комбинационном излучении и частотном сканировании в оптическом волноводе, *ЖЭТФ*, **71**, 1307 (1976).

Махвиладзе Т. М., Сарычев М. Е., Шелепин Л. А.

Комбинационное рассеяние света на возбужденной среде, *ЖЭТФ*, **69**, 499 (1975).

Махвиладзе Т. М., Сарычев М. Е.

Солитонные режимы вынужденного комбинационного рассеяния, *ЖЭТФ*, **71**, 896 (1976).

Михайлов В. А., Одинцов В. И., Рогачева Л. Ф.

Действие широкополосной накачки при возбуждении ВКР вблизи резонанса, *Письма в ЖЭТФ*, **25**, 151 (1977).

Морозова Е. А., Соколовская А. И.

Самофокусировка высших стоксовых и антистоксовых компонент ВКР света в жидком сероуглероде, *ЖЭТФ*, **69**, 488 (1975).

Песин М. С., Фабелинский И. Л.

Пикосекундная спектроскопия и изучение быстропротекающих процессов, *УФН*, **120**, 273 (1976).

Поливанов Ю. Н., Суходольский А. Т.

Наблюдение интерференции прямых и каскадных процессов при активной спектроскопии поляритонов, *Письма в ЖЭТФ*, **25**, 240 (1977).

Ахманов С. А., Коротеев Н. И., Coherent Active Spectroscopy of Raman Scattering: Comparison with Spectroscopy of Spontaneous Scattering. Proceeding of the First Soviet-American Symposium. Theory of Light Scattering in Solids, Moscow, 1975. Eds. Agranovich V. M., Birman J. L., «Nauka», М., 1976, p. 293.

Именной указатель

- Азам (Asam) 311
Албен (Alben) 246, 254, 255, 256, 257, 262, 286
Алтарелли (Altarelli) 236
Альфано (Alfano) 361
Анастассакис (Anastassakis) 82, 90
Андерсон (Anderson) 12
Аржирес (Argyres) 68
- Балканский (Balkanski) 204**
Баркер (Barker) 72, 209, 251
Батчер (Butcher) 343
Белл (Bell) 16, 80, 86, 91, 157, 158, 159, 241, 254
Бендоу (Bendow) 27
Бенедек (Benedek) 293
Бенсон (Benson) 71
Беттгер (Böttger) 241
Бирман (Birman) 12, 26, 27, 29, 54, 135, 136, 137
Бломберген (Blombergen) 363
Блум (Blum) 180, 186
Борн (Born) 23, 293
Брандмюллер (Brandmüller) 12
Брей (Gray) 294, 308
Брениг (Brenig) 27, 310, 311
Бриллюэн (Brillouin) 11, 20
Бродский (Brodsky) 49, 268, 274
Бруек (Brueck) 349, 350
Бургуан (Bourgoin) 251, 252
Бурштейн (Burstein) 16, 60, 61, 76, 96, 286, 306, 307
- Вайнштейн (Weinstein) 167, 168**
Вакиа (Wakita) 300
Валлис (Wallis) 52
Варма (Varma) 170
Волькенштейн (Wolkenstein) 22
Вольф (Wolff) 180, 218, 220, 221, 347
Вудбери (Woodbury) 314
- Гай (Gay) 95**
- Гамильтон (Hamilton) 63, 85, 216, 218
Гамон (Gamon) 241, 242, 247, 251, 275
Гангули (Ganguly) 27, 29, 54
Гармейер (Garmire) 340
Гарретт (Garrett) 343, 344, 345
Гаррод (Garrod) 294, 308
Гартман (Hartman) 193
Гелбвахс (Gelbwachs) 346
Геллер (Geller) 314
Генри (Henry) 14, 189, 193, 343, 344, 345
Гречко (Grechko) 24
Гримздич (Grimsditch) 20
Гросс (Gross) 145
- Дамен (Damen) 17, 18, 78, 133, 146, 147, 150, 235**
Даттон (Dutton) 303, 308
Де Мартини (De Martini) 361
Де Силе (De Silets) 350
Дехлер (Doehler) 190, 193, 196
Джайн (Jain) 86, 87
Джелбарт (Gelbart) 297
Дин (Dean) 190, 192, 193, 199, 205, 241, 254
Дрейбродт (Dreybrodt) 160, 162
Дрессельхауз (Dresselhaus) 196, 197
Дюкюэн (Ducuing) 361
Дюран (Durand) 295
- Зандеркок (Sandercock) 301, 302**
Зейтц (Seitz) 305
Земон (Zemon) 296
- Йоргенсен (Jorgensen) 296**
- Кайзер (Kaiser) 361
Календер (Calender) 133
Каминс (Cummins) 135, 136, 137, 138, 139
Кардона (Cardona) 59, 84, 88, 158,

- 167, 168
 Карман (Carman) 357, 358
 Каули (Cowley) 25, 28, 70
 Кейн (Kane) 218
 Кинг (King) 250
 Китинг (Keating) 255, 260, 263
 Клейн (Klein) 33, 53, 66, 149, 187, 192, 209, 210, 213
 Коблииска (Kobliska) 274, 278
 Колуэлл (Colwell) 149, 192, 209, 210, 213
 Компаан (Compaan) 135, 137, 138, 139
 Коннел (Connell) 250
 Корден (Corden) 49
 Крессель (Kressel) 312
 Курц (Kurtz) 346
 Кушида (Kushida) 17
 Кюнк (Kunc) 29
- Лаллеман (Lallemand) 338**
 Ландау Л. Д. 293
 Ландсберг Г. С. 12
 Ланнин (Lannin) 249, 251
 Левенсон (Levenson) 363
 Левинсон И. Б. 206
 Лезей (Lazay) 293
 Лейте (Leite) 16, 169, 170
 Лин-Чун (Lin-Chung) 31
 Лифшиц Е. М. 293
 Лоудон (Loudon) 23, 24, 43, 47, 51, 52, 60, 72, 85, 304, 305, 306, 343
 Луковский (Lucovsky) 241, 268, 274, 275, 277, 282, 283, 286
 Лэкс (Lax) 235, 294
- Майер (Maier) 338, 352**
 Мак (Mack) 358
 Мак-Уортер (McWhorter) 68, 186, 187, 188, 215, 216, 218
 Мандельштам Л. И. 12
 Марадудин (Maradudin) 32, 52, 71
 Мартин (Martin) 18, 27, 57, 92, 133, 146, 147, 148, 150, 170, 274, 275
 Майер (Meyer) 296
 Мендельсон (Mendelson) 198
 Менчон (Manchon) 190, 192, 199
 Мермин (Mermin) 179
 Милс (Mills) 49, 61, 71, 97, 204
 Минк (Minck) 314
 Мироп (Mierop) 312
 Митра (Mitra) 260, 261
 Морган (Morgan) 199
 Мурадян (Mooradian) 12, 13, 186, 187, 188, 190, 192, 196, 218, 226, 349, 350
 Мэни (Many) 297
- Най (Nye) 297**
 Нассау (Nassau) 194
 Нг (Ng) 314
 Нелсон (Nelson) 293, 294
 Нитцан (Nitzan) 201
- Овандер (Ovander) 24, 52**
 Ока (Oka) 17
- Пайн (Pine) 294, 295, 297, 302, 305, 307**
 Паркер (Parker) 13
 Пател (Patel) 345, 350
 Перри (Perry) 82
 Пёкер (Peucker) 96
 Пинзак (Pinczuk) 16, 60, 76, 222
 Платцман (Platzman) 227, 230, 232, 234
 Порто (Porto) 13, 133, 170
 Преттл (Prettl) 250
 Проховский (Prohofsky) 297, 300
- Райт (Wright) 13, 190, 192, 196, 204**
 Ралстон (Ralston) 79, 131, 132
 Раман (Raman) 12
 Рамдас (Ramdas) 20
 Рассел (Russel) 13
 Рашба Э. И. 206
 Ренучи (Renucci) 16
 Ренье (Regnier) 366
 Руссо (Rousseau) 164, 165
- Свенсон (Swenson) 32**
 Сердейра (Cerdeira) 81, 202, 203, 204
 Скотт (Scott) 16, 71, 133, 235, 236
 Слашер (Slusher) 347, 349
 Смекал (Smekal) 11
 Смит (Smith) 245, 268, 272, 286, 300
 Солин (Solin) 274, 278
 Спирс (Spears) 296
 Стоичев (Stoicheff) 314, 339, 341
 Суссман (Sussman) 345
 Сэтлер (Sattler) 350
- Таран (Taran) 366**
 Терхьюн (Terhune) 339
 Томас (Thomas) 235
 Торп (Thorpe) 257, 259
 Тронк (Tronc) 284
- Уайт (White) 296, 298**
 Уил (Wihl) 247

- Уильямс (Williams) 133, 142, 164, 165
 Уинн (Wynne) 363
 Уизр (Weaire) 286
 Уорлок (Worlock) 71
 Ушиода (Ushioda) 71
- Фаликов (Falicov) 57, 92
 Фано (Fano) 201, 202
 Фауст (Faust) 73, 186
 Финкман (Finkman) 274, 276, 280
 Фишер (Fisher) 284
 Флёрн (Fleury) 235
 Фон дер Линде (von der Linde) 293, 340
 Фон Хаймендал (Von Heimendahl) 260
 Фритш (Fritsch) 293
 Фу (Foo) 230
- Хагенлокер (Hagenlocker) 358
 Хайдачер (Haidacher) 338
 Хасс (Hass) 251
 Хатсон (Hutson) 296, 298
 Хеллуорт (Hellwarth) 314
 Холлис (Hollis) 236
 Хон (Hon) 73, 186
 Хопфилд (Hopfield) 235
 Хуанг (Huang) 23, 293, 342
- Цайер (Zeyher) 27, 33, 49, 85, 86, 167, 170
 Цоар (Tzoar) 230
- Цукер (Zucker) 296
- Чао (Chiao) 311, 339
 Черлоу (Cherlow) 190
 Чудхури (Choudhury) 86, 87
- Шапиро (Shapiro) 361
 Шах (Shah) 17, 78, 150
 Шен (Shen) 19, 33, 134, 155, 156, 161, 162, 235, 343
 Шенд (Shand) 96
 Шехтер (Schechter) 197
 Шо (Shaw) 349
 Шукер (Shuker) 241, 242, 247, 251, 275
 Шульц (Schultz) 198
- Экс (Axe) 250
 Экхарт (Eckhardt) 314
 Энг (Eng) 350
- Ю (Yu) 19, 152, 153, 154, 155, 156, 161, 162
- Якоби (Yacoby) 119, 162
 Якобони (Jacoboni) 297, 300
 Ямада (Yamada) 309
 Ярборо (Yarborough) 17, 346
 Яфет (Yafet) 215, 347
 Яха (Jha) 180, 230

Предметный указатель

- Абсолютная интенсивность рассеяния** 19, 79
Аксальный вектор 52, 74
Алмаз 13, 14, 20, 71, 91
— структура 59, 74, 81, 87
Аморфные материалы 14, 49, 239
— полупроводники 22, 239
— сплавы, тонкие пленки 243
— — элементов III—V групп 245
— — — IV группы 265
Антирезонанс 202
— для рассеяния света *ТО*-фононами 16
Антистоксово рассеяние 327
— — вынужденное 339
— — высоких порядков 339
— — когерентное 360, 362, 366
- Взаимодействие ангармоническое** 24
— долинно-орбитальное 192, 196, 209
— кулоновское 53, 177
— спин-орбитальное 46, 99, 215
— — — матрица 194, 196
— фрелиховское 26, 33, 60, 63
— — электрон-плазмонное 67
— электрон-двухфононное 18, 19, 29, 32
— электрон-излучательное 42, 51, 53
— электрон-однофононное 18, 19, 29, 32
— электрон-поляритонное 60
— электрон-решеточное 46, 58, 60
— электрон-фононное 20
Время релаксации 317
— — колебательное 317, 359, 361
— — поперечное 325
— — продольное 325
- Генерация второй гармоники** 47
Горячая люминесценция 33, 102, 135, 139
Граничные условия для поляритонов 27
Грина функция 25, 212
— — зависящая от температуры 69
- Деформационный потенциал** 15, 60, 84, 190
— — для критической точки M_0 185
— — механизм рассеяния 183
— — смещения атомов 61
— — упругой деформации 58
Диаграмма рассеяния 29, 46, 55, 103, 104, 114, 137
Динамический структурный фактор 45, 176
Диэлектрическая функция, вклад свободных носителей 183
— — для газа свободных электронов 178
— — отклика 45
Длина поглощения 43, 49
— рассеяния 13
Доплера эффект 214
- Интерференция рассеяния света фононами с непрерывным спектром электронного рассеяния** 20, 210
— Фано между *ЛО*-фононами и электронным континуумом 202
— — — электронным континуумом и локальными оптическими фононами 204
Интерферометр Фабри — Перо, двойной 294
— — — конфокальный 294
— — — многопроходной 13, 295
- Каменная соль, структура** 74
Квадрупольное поглощение 125, 136, 137
Кейна модель 218
Кинематика неупругого рассеяния света 47
Когерентное антистоксово комбинационное рассеяние (КАСКР) 34, 360, 362, 366
Критическая точка E_0 158
— — E_1 158

- — M_0 85, 86, 157
- — M_1 86, 87
- Лазер АВС — ИАГ 190
- Ag^+ 12, 13, 16, 204, 205
- ИАГ : Nd^+ 13, 181, 188, 225
- He — Ne 12, 13
- перестраиваемый на красителях, импульсный 16, 17
- — — непрерывный 17
- CO 188
- CO_2 188
- Kr^+ 12, 203
- Магноны 38, 46
- Матрица плотности 33
- Модуляция электронной поляризуемости 39
- Морфические эффекты 53, 75, 76, 89
- Мотта переход 234
- Найквиста теорема 72
- Обобщенный параметр обратных эффективных масс 194
- Огибающая функция 83, 95, 194, 211
- Плазма многокомпонентная 66, 227, 234, 235
- неравновесная 226
- Плазменная неустойчивость 235
- частота 179
- Плазмоны 24, 41, 53, 66, 180
- акустические 230, 232
- сверхзатухающие 186
- Плотность состояний 28, 85
- — двухмагнонная 39
- — двухфононная 39
- — однофононная 14, 39, 247, 248, 250
- Поляризуемость 22
- перехода 21, 39, 53
- — антисимметричная часть 51
- — второго порядка 28, 47, 63, 91
- — первого порядка 28, 54
- — — вклады, не зависящие от волнового вектора 65
- — — вычисления 54
- — оператор 44, 46
- — третьего порядка 93
- связи теория 22
- — поперечная 28
- — продольная 28
- Поляритоны 24, 27, 38, 53, 69, 146, 342
- Полярный вектор 52
- Поперечное сечение для упругого (релеевского) рассеяния 196
- — комбинационного рассеяния света 41
- — — — абсолютное 19
- — — — блоховскими электронами 181
- — — — вне кристалла 50
- — — — внутри кристалла 49
- — — — для газа свободных электронов 178
- — — — обусловленное переходами между уровнями, расщепленными долинно-орбитальным взаимодействием 196
- — — — связанными LO-фонон-плазмонными модами 185
- — — — флуктуациями плотности заряда в многодолинных полупроводниках 230
- — — — — плотности энергии 221
- — — — — спиновой плотности 217, 230
- — — — — рассеяния Мандельштама — Бриллюэна, измерение 20
- Правило золотое 33, 176
- отбора, нарушение 76
- — для рассеяния света блоховскими электронами 181
- — — — индуцированного электрическим полем 77
- — — — линейно зависящего от волнового вектора 76
- — — — не зависящего от волнового вектора 38, 51, 57
- сумм 179, 188
- Приближение адиабатическое 42, 54
- дипольное 18, 23, 51
- случайных фаз (ПСФ) 42, 54, 174, 177, 219
- Франца — Кондона 174, 194
- Рассеяние Мандельштама — Бриллюэна 79, 21, 46, 57, 290
- — — поляризуемость перехода первого порядка 57
- — — резонансное 15, 55, 304, 308, 309
- света комбинационное блоховскими электронами 180
- — — влияющие поверхности 27
- — — вперед 24, 25, 48

Щелочно-галонидные кристаллы 14, 25

Эйнштейна модель 30

Эйри функция 96

Экситон 11, 18, 27, 137

Экситонный поляритон 27, 146

Электрооптический механизм рассеяния 93, 185

— тензор линейный 91

— эффект первого порядка 24, 26
Энергетический зазор (щель) E_0 ,
 $E_0 + \Delta_0$ 16, 86, 89, 91, 158
— — E_1 , $E_1 + \Delta_1$ 16, 89, 91, 158
— — E_0 , E'_1 , E'_2 20

Яна — Теллера динамический эффект 199

УКАЗАТЕЛЬ СОЕДИНЕНИЙ

AlSb 13, 79, 192

As₂S₃ 274

— аморфный 267, 274, 278

As₂Se 267

— аморфный 280

CdS 6, 13, 16, 33, 77, 78, 79, 80, 82,

86, 91, 95, 96, 132, 144, 149, 169,

186, 193, 300, 302, 307

CdTe 188

Cu₂O 5, 11, 18, 18, 78, 79, 82, 89, 135,

144, 151, 155, 156, 169, 170

GaAs 13, 19, 24, 181, 184, 188, 218,

223, 225, 226, 309

— аморфный 263

GaSb 81, 82

GaP 13, 16, 17, 78, 80, 86, 88, 159

168, 186, 189, 192, 193, 195, 199, 205,

345

Ge 13, 16, 18, 24, 71, 81, 89, 192, 193,

227, 230, 234

— аморфный 243, 245, 254

Ge_{1-x}S_x 282

Ge_{1-x}Te_x 285

Ge — Si 16

I₂ 140, 164

InAs 16, 77, 81, 82, 89, 90, 36

InSb 16, 77, 81, 82, 89, 96, 159, 188,

347

InSb_{1-x}As_x 81

InP 13, 188

— аморфный 265

KaTaO₃ 77

PbTe 96, 230

S₊ аморфный 270

Si 13, 16, 20, 71, 78, 192, 195, 198,

203, 227, 234

— аморфный 245

SiC 188, 193, 209, 234

— аморфный 254, 265

Se 84

— аморфный 271

SnTe 96

SrTiO₃ 77

Te 84

— аморфный 273

TlCl 82

ZnO 13, 133

ZnS 79, 86

ZnSe 79, 86

ZnTe 17, 79

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	8
1. ВВЕДЕНИЕ. <i>М. Кардона</i>	11
1.1. Исторические замечания	11
1.2. Рассеяние света фононами в полупроводниках	13
1.3. Резонансы при рассеянии света фононами	15
1.4. Теория рассеяния света фононами	20
Литература	34
2. ОСНОВЫ НЕУПРУГОГО РАССЕЯНИЯ СВЕТА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ. <i>А. Пинзак, Е. Бурштейн</i>	38
2.1. Процесс неупругого рассеяния света	41
2.2. Комбинационное рассеяние света коллективными возбуждениями в полупроводниках и диэлектриках	53
2.3. Частотная зависимость тензоров комбинационного рассеяния с оптическими фононами первого порядка	78
2.4. Заключительные замечания	97
Литература	97
3. РЕЗОНАНСНОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА. <i>Р. М. Мартин, Л. М. Фаликов</i>	101
3.1. Главные определения и основные свойства	102
3.2. Матричные элементы для комбинационного рассеяния света	106
3.3. Гамильтонианы, симметрия и правила отбора	124
3.4. Обсуждение специальных случаев	130
3.5. Заключение	170
Литература	172
4. ЭЛЕКТРОННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА. <i>М. В. Клейн</i>	174
4.1. Рассеяние света свободными носителями в полупроводниках	175
4.2. Комбинационное рассеяние связанными электронами и дырками	188
4.3. Комбинационное рассеяние света связанными электрон-фононными возбуждениями	199
4.4. Спектры одночастичного рассеяния	213
4.5. Многокомпонентная плазма	227
4.6. Заключительные замечания	235
Литература	236
5. КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В АМОРФНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКАХ. <i>М. Х. Бродский</i>	239
5.1. Аморфные полупроводники с тетраэдральной связью	243
5.2. Аморфные халькогены и халькогениды	266
Литература	286

6. РАССЕЙАНИЕ МАНДЕЛЬШТАМА — БРИЛЛЮЭНА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ. А. С. Пайн	290
6.1. Общее описание рассеяния Мандельштама — Бриллюэна	290
6.2. Акустоэлектрические эффекты	296
6.3. Влияние поглощения на форму линии	301
6.4. Резонансное рассеяние	304
6.5. Вынужденное рассеяние Мандельштама — Бриллюэна	311
Литература	312
7. ВЫНУЖДЕННОЕ КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЙАНИЕ СВЕТА. И. Р. Шен	314
7.1. Основные принципы	317
7.2. Теория вынужденного комбинационного рассеяния света	320
7.3. Экспериментальные исследования	334
7.4. Вынужденное комбинационное рассеяние света полярными колебаниями	342
7.5. Вынужденное комбинационное рассеяние света с переворотом спина	347
7.6. Вынужденное комбинационное рассеяние света в переходном режиме	352
7.7. Применения вынужденного комбинационного рассеяния света	359
7.8. Заключительные замечания	367
Литература	367
Литература, добавленная при переводе	372
ИМЕННОЙ УКАЗАТЕЛЬ	384
ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ	387

РАССЕЙАНИЕ СВЕТА В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Под редакцией М. Кардоны

Редактор В. И. Самсонова

Художник В. П. Сысоев

Художественный редактор Л. Н. Безрученков

Технический редактор Т. А. Максимова

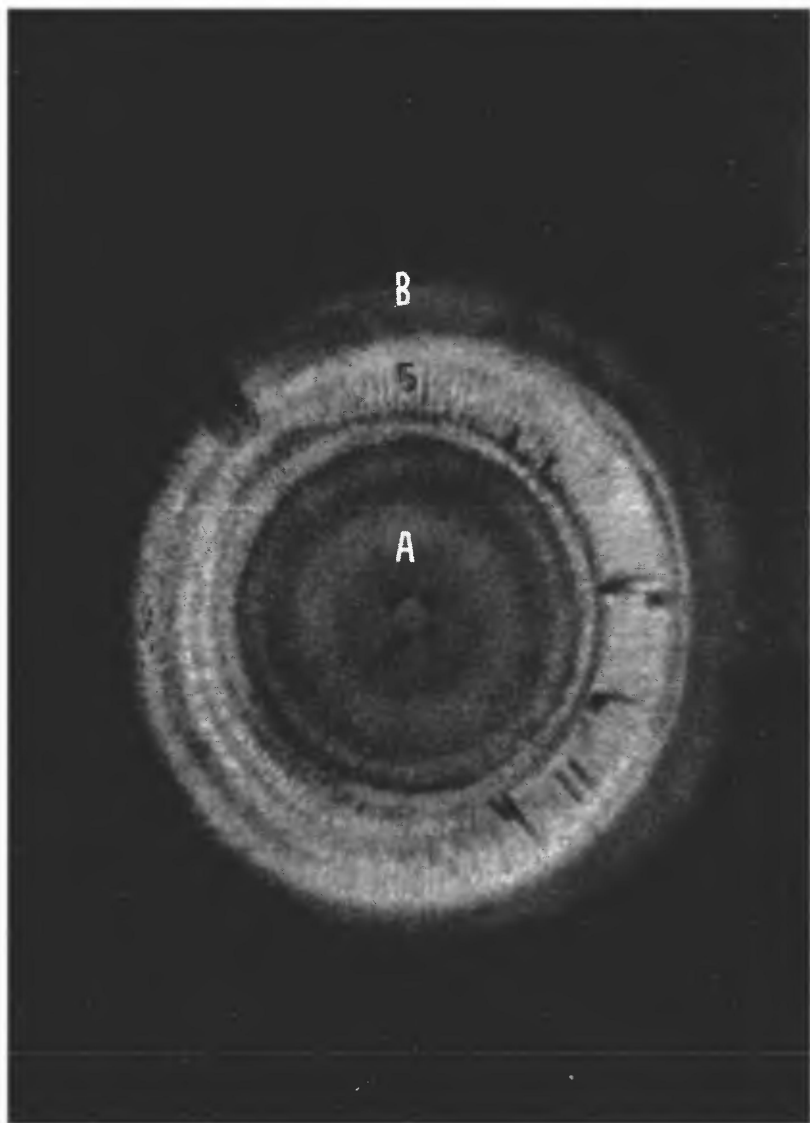
ИБ № 1041

Сдано в набор 30.05.78. Подписано к печати 25.12.78. Формат 60×90^{1/16}. Бумага типографская № 2 Гарнитура латинская. Печать высокая. Объем 12,31 бум. л. Усл. печ. л. 24,5, в т. ч. 1 вкл. Уч.-изд. л. 23,63. Изд. № 2/9151. Тираж 5000 экз. Заказ № 1175. Цена 2 р. 70 к.

Издательство «Мир»

129820, Москва, Я-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2

Ордена Трудового Красного Знамени Ленинградская типография № 2 имени Евгении Соколовой «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 198052, Ленинград, Л 52, Измайловский проспект, 29.



Фиг. 7.11. Антистоксовы кольца, возбуждаемые в бензоле рубиновым лазером [7.134]. (Цветная фотография получена Р. У. Терхьюном).
А — красное центральное пятно; Б — желто-зеленое кольцо; В — зеленые кольца.